

Einfluss von Wasser auf die Kohlenstofffaser/Epoxid-Polymermatrix Wechselwirkung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
vorgelegt dem

**Fachbereich 2 Biologie/Chemie
der Universität Bremen**

angefertigt von

Katharina Maria Adamow

Januar 2014

Dissertation eingereicht am 21. November 2013.

Mündliche Prüfung am 31. Januar 2014.

Erstgutachter: Professor Dr. Andreas Hartwig

Zweitgutachter: Professor Dr. Franz-Peter Montforts

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielsetzung der Arbeit	1
1.1	Motivation: Faserverbundkunststoffe auf mikroskopischer Skala	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit	2
1.3	Modellvorstellung des Amin/Epoxid-Polymers	3
2	Grundlagen zu Kohlenstofffasern in einer Polymermatrix	7
2.1	Faserverbundkunststoffe	7
2.1.1	Kohlenstofffaser-Verbundkunststoffe	8
2.2	Kohlenstofffasern	9
2.2.1	Herstellung von C-Fasern	10
2.2.2	Oberfläche der C-Faser	10
2.2.3	Eigenschaften von C-Fasern	12
2.2.4	Volumen-Festigkeit-Abhängigkeit	12
2.3	Polymere als Matrix-Material	15
2.3.1	Epoxidharze	15
2.3.2	Reaktionen der Epoxidharze	16
2.3.3	Eigenschaften der Epoxid-Polymere	18
2.3.4	Polymernetzwerke	19
2.3.5	Wasser-Absorption in Epoxid-Polymere	20
2.3.6	Alterung von Epoxid-Polymeren	24
2.4	Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung	25
2.4.1	Prüfmethoden hinsichtlich Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung	26
2.4.2	Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)	29
2.4.3	Modelle zur Auswertung des SFFT	31
2.4.4	Versagensmodi beim SFFT	35
2.4.5	Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in der Literatur	37
3	Experimentelles	39
3.1	Verwendete Materialien	39
3.1.1	Kohlenstofffasern	39
3.1.2	Epoxidharz und Härter	39
3.1.3	EP-Polymere	41
3.2	Experimente und Prüfmethoden	43
3.2.1	Wasser-Absorptionsexperimente	43
3.2.2	Thermoanalytische Messmethoden	44
3.2.3	Zugprüfungen	45
3.2.4	Single-Fibre Fragmentation Test	47
3.2.5	Weitere Messmethoden	52

4	EP-Polymervariationen & deren Einfluss auf die C-Faser/Polymermatrix-Adhäsion	55
4.1	Isophorondiamin/Epoxid-Polymere (EP-Polymere)	56
4.1.1	Effekte unterschiedlicher Härtungstemperaturen	57
4.1.2	Einfluss des Amin/EP-Verhältnisses	61
4.1.3	Wasser-Absorption der EP-Polymere	66
4.1.4	Einfluss des Amin/EP-Verhältnisses auf die Wasser-Absorption	71
4.1.5	Mechanische Eigenschaften der EP-Polymere	82
4.2	Eigenschaften der verwendeten C-Faser	89
4.2.1	Oberflächen-Eigenschaften der C-Faser	89
4.2.2	Mechanische Eigenschaften/Volumeneigenschaften der C-Faser	93
4.3	Eine Kohlenstofffaser im EP-Polymer - Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)	97
4.3.1	SFFT in Bildern	97
4.3.2	EP-Polymere in Wechselwirkung mit einer C-Faser- Die Ergebnisse	101
4.3.3	Auswertung und Diskussion des SFFT	111
4.4	Aspekte der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung	121
5	Weiterführende Diskussionsaspekte	125
6	Fazit und Ausblick	129
A	Anhang	135
A.1	Wasser-Absorptionsgraphen der EP_XX_140 Polymere	135
A.2	Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Wasser-Diffusion	136
A.3	IR-Spektren der gehärteten EP_XX_140	137
A.4	XPS-Detailspektren der C-Faser	138
A.5	Einzelfaser-Zugprüfung: Weibull-Diagramm für E_{fib}	139
A.6	Histogramme der Fragmentlängen-Verteilungen der CF/EP-Polymere	140
A.7	Tabellarische Auflistung der SFFT-Ergebnisse	143
A.8	Parameter der angepassten log-Normal-Verteilungen	144
B	Verwendete Abkürzungen	145
	Literaturverzeichnis	147
	Danksagung	159
	Formelles	161

1 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Alterung ist ein zeitlich fortschreitender Prozess, bei dem sich chemische, physikalische oder auch mechanische Eigenschaften von Materialien, wie z.B. Kunststoffen, irreversibel ändern. Diese Veränderung kann zu Materialschädigung oder zu Materialversagen führen.

Es gibt viele Faktoren, die eine Alterung von Kunststoffen verursachen, in Kombination miteinander sogar beschleunigen können: Flüssige und gasförmige Medien, z.B. Wasser(-dampf), Temperaturschwankungen, UV-Licht sowie mechanische Belastungen.

In polymeren Hochleistungswerkstoffen werden hochwertige, auf die Anwendung angepasste Kunststoffe verwendet und gerade in diesen Anwendungsfeldern ist ein verlässliches Verhalten der Werkstoffe auf Dauer unabdingbar.

Faserverbundkunststoffe bzw. faserverstärkte Kunststoffe (FVK) gehören zu den Hochleistungswerkstoffen; insbesondere die Kohlenstofffaser-Verbundkunststoffe (CFK). In der Industrie wird viel Wert auf das Bestimmen der Langzeitbeständigkeit von CFK gelegt, besonders bei verschiedenen mechanischen Belastungen und klimatischen Bedingungen [1, 2]. Gerade letzteres ist ein wichtiger Faktor, weil CFK-Bauteile stets medialen und thermischen Umwelteinflüssen ausgesetzt sind. Feuchtigkeit diffundiert, besonders in Kombination mit erhöhten Temperaturen, in die Polymermatrix und kann die Stabilität von CFK stark beeinflussen. Denn die absorbierten Wassermoleküle können sich nicht nur auf die Polymermatrix (und je nach Fasermaterial auch auf die Faser) und ihre Eigenschaften auswirken, sondern auch auf die vergleichsweise empfindliche und hinsichtlich der CFK-Eigenschaften essentielle Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung [3, 4].

1.1 Motivation: Faserverbundkunststoffe auf mikroskopischer Skala

Die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in CFK stellt einen wichtigen Beitrag für die Stabilität und die besonderen, spezifischen mechanischen Eigenschaften dar, und das nicht nur bei extremen klimatischen Bedingungen. Die Wechselwirkung an der Grenzfläche beider Materialien ist häufig schwächer als die kohäsiven Kräfte innerhalb der C-Faser bzw. des Polymers. Demzufolge sind Delaminationen häufig auftretende Schadensfälle in überbeanspruchten CFK. Für eine optimale Nutzung der möglichen Anwendungsgebiete von CFK ist ein grundlegendes Wissen über die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung und die Eigenschaften der Ausgangsmaterialien nötig, denn vereinfacht gesagt, besteht CFK nur aus Kohlenstofffasern (C-Fasern) und einer polymeren Matrix, die die C-Fasern umgibt.

Sowohl an der Modifizierung der Polymermatrix, durch neu entwickelte Polymere und moderne Zusatzstoffe, als auch an der der C-Fasern, durch modifizierte oder haftvermittelnde Oberflächen, wird seit Jahrzehnten geforscht, mit dem Ziel die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung im CFK zu verstehen und hinsichtlich wesentlicher Eigenschaften zu optimieren [5–7]. Für diese Untersuchungen wurden häufig anwendungsorientierte, technische Ausgangsprodukte

1 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

genutzt, deren komplexe chemische Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Effekte nur wenig berücksichtigt und aufgeschlüsselt wurde. Dabei spielt die Zusammensetzung des Polymers für die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung eine wichtige Rolle, denn sie bestimmt die makroskopischen Eigenschaften des Polymers. Zudem bildet sich während der Härtung von CFK, abhängig von der Zusammensetzung, eine drei-dimensionale Interphase um die C-Fasern, die einen gewissen Anteil der Polymermatrix ausmacht [7–9]. Diese Interphase kann bspw. durch die bevorzugte Adsorption einer reaktiven Komponente des noch nicht gehärteten Polymers auf der Oberfläche der C-Faser hervorgerufen werden [10–13].

Die Einwirkung von Wasser ist ein wichtiger, weil alltäglicher Faktor. „Es ist überall.“ Materialien, wie CFK, stehen im stetigen Kontakt mit Wasser- in gasförmiger oder kondensierter Form. Wassermoleküle diffundieren ins Polymer und können dort chemische, physikalische und mechanische Änderungen induzieren („Alterung“) [14, 15]. In CFK können Wassermoleküle zudem die Interphase und die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung beeinflussen und beeinträchtigen [4, 16]. C-Fasern dagegen werden generell als wasserunempfindlich angesehen. Untersuchungen zu Alterungsprozessen gehören zur CFK-Optimierung, denn sie finden mit der Zeit und in Kombination mit zusätzlichen Faktoren (z.B. Temperatur und diverse Flüssigkeiten) immer statt [4, 17]. Die Untersuchungen auf mikroskopischer Skala über die Auswirkungen der Alterung, z.B. verursacht durch Wassermoleküle, sind schwierig, weil die Beobachtungen und Analysen sehr zeitaufwendig, häufig komplex und die Effekte schwierig zu interpretieren sind [1].

Trotz vieler erreichter Erkenntnisse gilt die Wechselwirkung zwischen C-Fasern und Polymermatrix weiterhin als komplex, besonders weil viele Faktoren zusammen wirken.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Der Fokus der Arbeit liegt auf der Fragestellung, wie die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in einem Modell-CFK durch Variieren eines Epoxid-Polymers beeinflusst wird und wie sich die Absorption von Wasser auf diese Wechselwirkung auswirkt. Durch verschiedene Variationen eines aminisch gehärteten Epoxid-Polymers sollen unterschiedliche Interphasen eingestellt und die Auswirkungen dann beobachtet werden.

Die Untersuchungen zur Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in Modell-CFK beruhen auf einer mikromechanischen Prüfung, dem Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT), für den, im Rahmen dieser Arbeit, die Probenpräparation entwickelt und die Prüfapparatur aufgebaut wurden.

Als Basis für diese Untersuchungen wurden die Epoxid-Polymere hinsichtlich der chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften im trockenen und wassergesättigten Zustand charakterisiert, um Aussagen über das Polymernetzwerk zu treffen und diese mit aufgestellten theoretischen Modellvorstellungen vom Netzwerk zu vergleichen (Kapitel 1.3).

Als Modell-CFK dienten Single-Fibre Verbunde, die aus unbeschichteten C-Fasern und den Epoxid-Polymeren-Variationen bestehen. So ist das zu untersuchende CFK techniknah und doch angesichts der einfachen Zusammensetzung gezielt herzustellen und gut zu charakterisieren. Die Single-Fibre Verbunde wurden ebenfalls hydrothermschen Alterungsbedingungen ausgesetzt.

Wie bereits oben erwähnt, steht das Epoxid-Polymer in dieser Arbeit als Variable zur Ver-

fügung, um den Effekt auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung zwischen reinen, unbeschichteten C-Fasern und einem Amin/Epoxid-Polymer zu untersuchen.

Im Hinblick auf die Epoxid-Polymer Variationen stellen sich folgende Fragen: Welche Parameter bestimmen bzw. verändern die charakteristischen Eigenschaften des Epoxid-Polymers, die auch Einfluss auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung haben können? Wie lassen sich diese Parameter aussagekräftig verändern und untersuchen?

Zu den relevanten Parametern zählen:

- die chemische Zusammensetzung des Polymers: In einem aminisch gehärteten Polymer, basierend auf einem Epoxidharz, sind viele sauerstoff- (Epoxidharz) und stickstoffhaltige (aminischer Härter) Gruppen vorhanden, die miteinander und mit der Oberfläche der C-Faser wechselwirken können.
- die Netzwerkdichte des Polymers: Durch verschiedene Netzwerkdichten sind unterschiedliche chemische und physikalische Wechselwirkung im Polymer und zur C-Faser möglich.
- die Anwesenheit von Wassermolekülen: Wassermoleküle sind starke Dipole und können chemisch und physikalisch sowohl innerhalb des Amin/Epoxid-Polymers als auch zwischen Polymer und C-Faser agieren.

Die chemische Zusammensetzung im Polymernetzwerk und die Netzwerkdichte eines zweikomponentigen Epoxid-Polymers kann mit zwei Parametern beeinflusst werden, ohne dass neue oder veränderte Ausgangsmaterialien verwendet werden: Das Amin/Epoxid-Verhältnis und der Härungsgrad. Letzterer lässt sich über niedrigere Härungstemperaturen und kürzere Härungszeiten verringern.

Des Weiteren wird zu untersuchen sein, ob diese unterschiedlichen chemischen Umgebungen im Polymernetzwerk und die Netzwerkdichten sich in den Auswirkungen auf die Eigenschaften des Epoxid-Polymers und in der Wasser-Aufnahme unterscheiden. Das Besondere an Wassermolekülen ist, dass diese aufgrund ihrer Dipole unterschiedlich stark mit verschiedenen polaren Gruppen im Netzwerk wechselwirken. Deshalb dient Wasser in dieser Arbeit nicht nur als Alterungsmedium sondern auch als Sonde für den Aufbau des Netzwerks.

1.3 Modellvorstellung des Amin/Epoxid-Polymers

Auf der Grundlage idealer Verknüpfungen eines monomerenreichen Epoxidharzes mit einem Amin über Polyadditionsreaktionen lässt sich eine modellhafte Vorstellung eines idealen Polymernetzwerks gestalten. Solche Modellvorstellungen verhelfen zu einem ersten Eindruck vom Aufbau eines Polymernetzwerks.

Das in dieser Arbeit verwendete Epoxid-Polymer besteht aus einem Epoxidharz mit der Funktionalität $f_{EP} = 2$ und einem aminischen Härter mit $f_{Amin} = 4$. Die ideale, vollständige Verknüpfung einer stöchiometrisch ausgeglichenen Amin/Epoxid-Mischung führt zu einem modellhaften Polymernetzwerk, wie es in Abbildung 1.1 als zwei-dimensionales Schema dargestellt ist.

Durch das Verändern beider oben genannten Parameter, Amin/Epoxid-Verhältnis und Härungsgrad, lässt sich nach dem Prinzip aus Abbildung 1.1 die Modellvorstellung der Polymer-

1 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

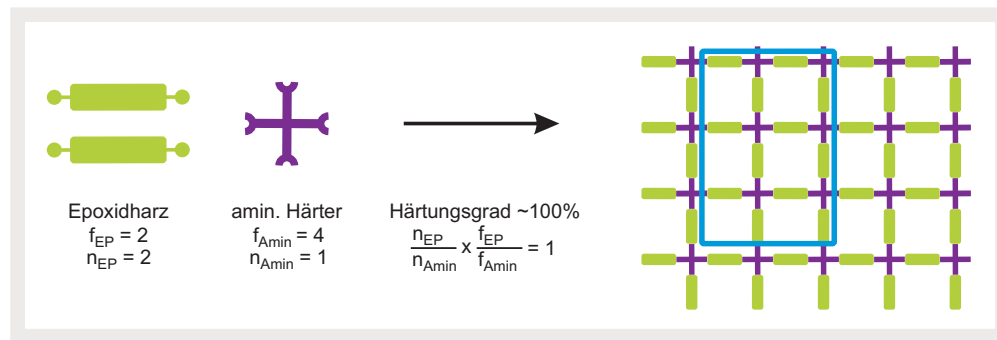


Abbildung 1.1: Zwei-dimensional dargestellte schematische Vorstellung eines idealen Polymernetzwerks: Netzworkebildung durch Polyadditionsreaktionen von Epoxidharz (grün) und aminischem Härter (violett) im stöchiometrisch ausgeglichenen Verhältnis und bei vollständigem Umsatz (f_{EP} bzw. f_{Amin} = Funktionalität des Epoxidharzes bzw. Amins, n_{EP} bzw. n_{Amin} = Stoffmenge des Epoxidharzes bzw. Amins).

netzwerke erweitern. Folgende Beschreibung und Abbildung 1.2 veranschaulichen schematisch die Folgen auf das ideale Polymernetzwerk:

- In der Mitte, blau markiert, ist ein Teil des schematischen Polymernetzwerks aus Abbildung 1.1 dargestellt. In diesem idealen Fall ist die Netzworkeichte maximal, denn alle reaktiven Gruppen haben einen Reaktionspartner gefunden. Dadurch entstehen polare funktionelle Gruppen: C-OH, C-O-C und C-N-C.
- Welchen Effekt hat ein niedrigerer Härungsgrad als 100%?
 Die zu erwarteten Veränderungen des Härungsgrads des Modell-Polymernetzwerks sind in der Spalte der Abbildung 1.2 dargestellt: Einige mögliche Reaktionen zwischen einer Epoxid- und einer Amin-Gruppe finden nicht statt. Das Polymernetzwerk erreicht nicht seine höchstmögliche Netzworkeichte. Neben den oben bereits erwähnten polaren Gruppen sind weitere stark polare und reaktive Gruppen im Polymernetzwerk vorhanden, in diesem Fall: Epoxid-Ringe und NH-Gruppen.
- Welchen Effekt hat die Variation des Amin/Epoxid-Verhältnisses?
 Die obere Reihe in der Abbildung 1.2 zeigt modellhaft, welchen Einfluss die Stöchiometrie auf das Netzwerk hat. Die Netzworkeichte und die Verteilung funktioneller Gruppen ändern sich, sobald das Amin/Epoxid-Verhältnis ungleich eins ist, selbst wenn der maximal mögliche Umsatz an funktionellen Gruppen stattgefunden hat. Als Konsequenz ist wiederum die Netzworkeichte geringer als im Fall des ausgeglichenen stöchiometrischen Verhältnisses und es liegen reaktive Gruppen im Netzwerk vor. Wird ein Epoxid-Überschuss eingesetzt, bleiben Epoxid-Gruppen übrig. In diesem besonderen Fall ist es zusätzlich möglich, dass reaktive Epoxid-Gruppen miteinander polymerisieren können. Bei einem Amin-Überschuss verbleibt dementsprechend eine Vielzahl freier, polarer NH-Gruppen im Netzwerk, die keine weitere Vernetzung eingehen können.

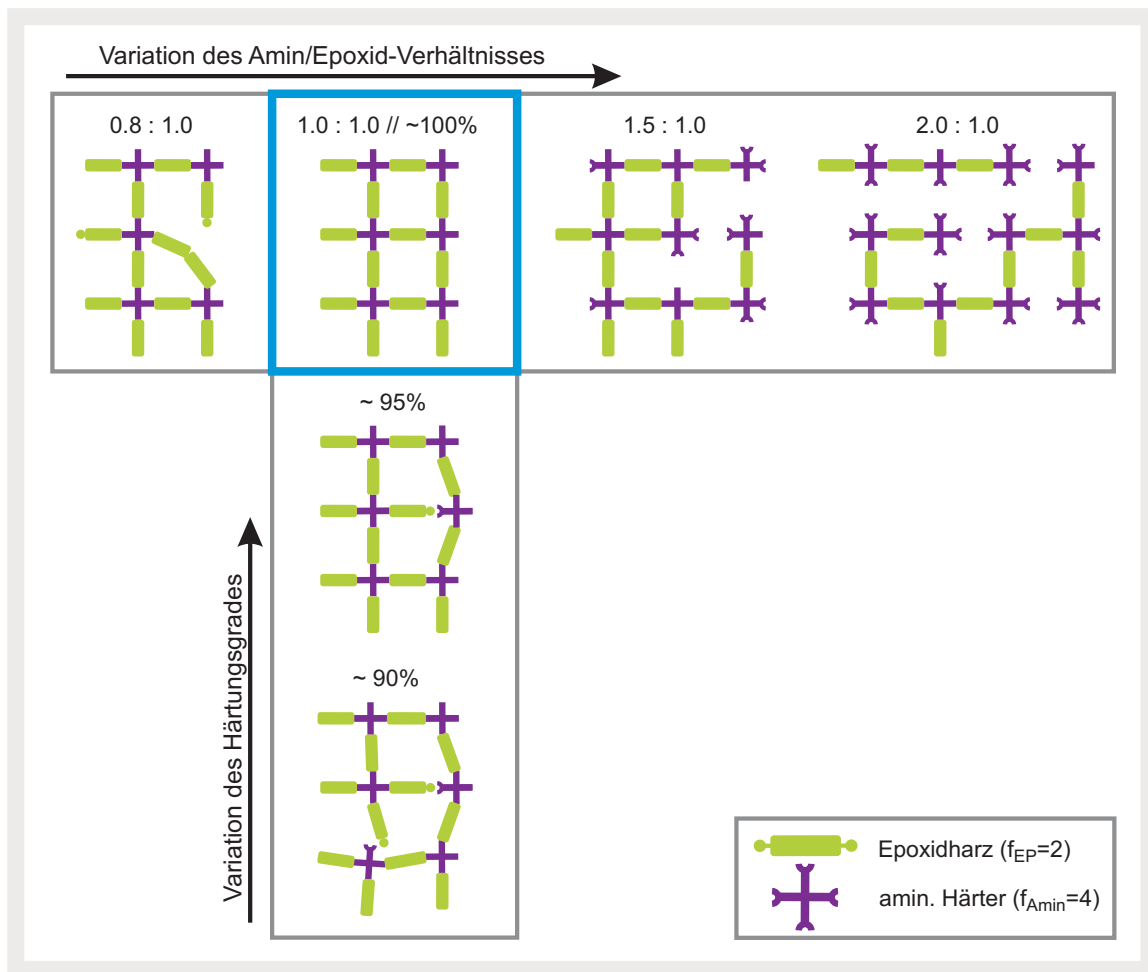


Abbildung 1.2: Modellvorstellung: Schematisch, als zwei-dimensionale Wiederholeinheiten dargestellte Polymernetzwerke, wie sie bei Veränderung von Härtingsgrad und Amin/Epoxid-Verhältnis eines aminisch-gehärteten Epoxid-Polymers auftreten können (f = Funktionalität).

2 Grundlagen zu Kohlenstofffasern in einer Polymermatrix

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die für diese Arbeit relevant sind.

Der ersten Abschnitt 2.1 handelt von Faserverbundkunststoffen (FVK). Er gibt einen kurzen Abriss über FVK und ihre Besonderheiten mit Kohlenstofffasern (C-Faser) als Fasermaterial. Es folgt eine kurze Beschreibung der Eigenschaften und der bisherigen Anwendungsfelder.

Im Abschnitt 2.2 wird die C-Faser vorgestellt. Es werden die Oberflächeneigenschaften mit einem Überblick auf die gängigen Methoden zur Oberflächenmodifizierung und auch die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der C-Fasern beschrieben. In diesem Zusammenhang wird die Weibull-Verteilung vorgestellt, die als Mittel zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften der C-Faser auf mikroskaliger Ebene dient.

Darauf folgt im Abschnitt 2.3 eine Einführung in die Epoxidharze und ihre Eigenschaften im gehärteten Zustand, besonders bei Verwendung aminischer Härter. Die Auswirkungen des Polymernetzwerks auf makroskopische Eigenschaften der Epoxid-Polymere und der Einfluss von Wasser auf Epoxid-Polymere werden beschrieben. Damit verbunden werden die Wasserdiffusion in Epoxid-Polymere und die Fick'sche Diffusion angesprochen.

Im Kapitel 2.4 steht die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung im Vordergrund. Es werden Prüfmethoden vorgestellt, die Aussagen zur Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung sowohl im FVK als auch im Modell des Single-Fibre Verbunds ermöglichen. Besonderes im Fokus stehen Prinzip und Modelle zur Auswertung des Single Fibre Fragmentation Test (SFFT).

2.1 Faserverbundkunststoffe

Faserverbundkunststoffe (FVK) bestehen aus endlosen oder kurz geschnittenen Fasern, die in einer Matrix, häufig Polymermatrix, eingebettet sind. Ziel dieser Kombination unterschiedlicher Materialien und Geometrien ist die resultierende Verbesserung vorhandener und, durch Synergieeffekte, auch Schaffung neuer Eigenschaften.

Die Fasern verstärken die sie ummantelnde Polymermatrix, weil sie hohe Kräfte und Spannungen aufnehmen können und damit die mechanischen Eigenschaften des Verbunds im Vergleich zu der Polymermatrix verbessern. Im Gegenzug schützt die Polymermatrix die empfindliche Einzelfaser vor dem Bruch und den Umwelteinflüssen und hält sie in Bauteilform.

Es gibt sehr viele Faser/Matrix-Kombinationen für FVK. Als Matrix eignen sich neben der vielfältigen Klasse der organischen Polymere, dabei sind sowohl Duomere und neuerdings immer häufiger Thermoplasten vertreten, auch Metalle oder Keramiken. Ein ähnlich großes Spektrum gibt es bei den Fasermaterialien. Es werden natürliche (z.B. Cellulose-, Bambus-, Flachs- Jute- und Hanffasern) und synthetisch hergestellte Fasern genutzt, wobei letztere den Hauptanteil hat. Zu den gängigsten synthetischen Fasern gehören Glas-, Aramid- und Kohlenstofffasern [3].

2.1.1 Kohlenstofffaser-Verbundkunststoffe

Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffe (CFK) sind im Vergleich mit anderen Materialien, wie Metallen, neue und komplexe Werkstoffe. Bei optimalem, CFK-gerechtem Design kann CFK mit besonderen, spezifischen mechanischen Eigenschaften punkten. Daher werden Kohlenstofffasern (C-Fasern) mit hochwertigen, polymeren Harzen kombiniert und gehören als CFK zur Kategorie der Hochleistungswerkstoffe. Die Herstellung von CFK ist jedoch ein aufwendiger, komplexer und auch kostenintensiver Prozess. Auch die C-Fasern sind wertvolle Materialien. Ihre Herstellungskosten sind im Vergleich zu anderen Fasermaterialien (Aramid- oder Glasfasern) viel höher.

Anwendung von CFK

CFK kommt in vielen Anwendungsfeldern zum Einsatz, bei denen die Eigenschaften des Materials den Aufwand und die Kosten der Herstellung rechtfertigen, z.B. im Leichtbau von Transportmitteln, also dort wo die Energieeffizienz im Einsatz die Werkstoffauswahl bestimmt. Der größte Anteil an CFK (ca. 23%) wird derzeit für den Bau von Rotorblättern eingesetzt. CFK wird jedoch hauptsächlich mit den beiden zweitstärksten Vertretern, dem Flugzeugbau (ca. 16%) und dem Sport- und Freizeit-Sektor (Fahrräder, Boote, Schläger für diverse Sportarten; ca. 16%) in Verbindung gebracht. Des Weiteren gehören das Bauwesen (z.B. Betonverstärkung und -sanierung; ca. 9%), der Automobilbau (ca. 6%) und der Bau von Druckbehältern (ca. 6%) zu wichtigen Anwendungen. Gerade im Bauwesen und im Automobilbau wird in den nächsten Jahren mit starkem Wachstum der CFK-Nutzung gerechnet [18]. In allen beschriebenen Anwendungsfelder steht CFK in direkten Kontakt mit Umwelteinflüssen.

Eigenschaften der CFK

Die Komponenten der heutigen CFK mit (Endlos-)C-Fasern können auf viele verschiedene Weisen kombiniert und ausgeführt werden. Es gibt neben der Vielfalt an C-Faser- und Polymermatrix-Materialien für die Herstellung von CFK, auch viele Zusatzstoffe im Polymer und diverse Möglichkeiten die C-Fasern zu legen, zu weben oder ihre Oberfläche zu modifizieren. Dies in Kombination mit verschiedenen Konstruktionsmöglichkeiten führt dazu, dass selbst einfache, ebene Platten aus CFK, unterschiedlich hergestellt, unterschiedliche mechanische Eigenschaften haben können.

Generell ist CFK hochfest und hochsteif bei einer relativ geringen Dichte (verglichen z.B. mit Metallen). Hinzu kommen im Vergleich zu Metallen weitere Vorteile, wie bessere dynamische Eigenschaften, höhere Formstabilität, höhere Korrosionsbeständigkeit und geringere thermische Ausdehnung. Bedingt durch den Aufbau ist das Material anisotrop.

Eine der stärksten Eigenschaften ist, dass der Einsatz der hochfesten C-Fasern in Polymeren durch geschickte Konstruktion eine gezielte Verstärkung der Bauteile in Beanspruchungsrichtung ermöglicht. Bei gut durchdachter, optimierter Konstruktion können auch komplexe Bauteile in nur einem bzw. in wenigen Stück(en) hergestellt werden [3, 19].

Genau diese Vielfalt der CFK-Gestaltungsmöglichkeiten wirkt sich nachteilig auf ein umfassendes Verständnis aus. Es gibt kein „Standard-CFK“, dessen Eigenschaften bekannt sind. Trotz mittlerweile viel Fachwissen und Erfahrung mit CFK ist das anisotrope Materialverhalten weiterhin ungewohnt und stellt das Designen und Herstellen von neuen Bauteilen immer wieder vor komplexe Herausforderungen. Weil es ein modernes Material ist, ist über das tatsächliche Langzeit- und das Alterungs-Verhalten, besonders über Jahrzehnte gesehen, wenig bekannt.

Die Faser/Polymermatrix-Grenzfläche stellt eine potentielle Schwachstelle im CFK dar, denn es gibt einen Unterschied zwischen dem idealen und dem realen CFK-Material. Während der Herstellung oder der Anwendung können Schäden, z.B. Delaminationen, auftreten, die durch schlechte bzw. durch Alterung geschwächte (aufgrund mechanischer Beanspruchung oder medialer Belastung) Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung oder durch Fehler im Material verursacht werden. Diese Schäden zu detektieren ist schwierig und die Entwicklung der zerstörungsfreien Prüfmethoden für CFK noch am Anfang steht [3, 20].

2.2 Kohlenstofffasern

Kohlenstofffasern (C-Fasern) sind seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt und wurden damals als Glühfäden genutzt. Die kommerzielle Herstellung und Nutzung als Verstärkungsmaterial für Kunststoffe erfolgte erst seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts [19].

C-Fasern sind schwarze, glänzende, sehr feine Fasern mit Durchmessern zwischen fünf und zehn Mikrometern [3, 19]. Die C-Fasern bestehen fast ausschließlich aus Kohlenstoff (über 90%), der in graphitartigen Strukturen vorliegt und deren Anteil und Ausdehnung besonders von der Carbonisierungs- bzw. Graphitisierungstemperatur abhängt. Im Gegensatz zu reinem, idealem Graphit, dessen einzelne Kohlenstoffschichten aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen geordnet übereinander liegen und daher gegeneinander leicht verschiebbar sind, sind die graphitischen Strukturen in den C-Fasern nicht ideal gepackt. Die Modelle gehen davon aus, dass die Schichten gebogen, gewellt bzw. verknittert sind und viele Strukturdefekte enthalten. Diese zufällig angeordneten Strukturen sind Nanometer groß und miteinander verzahnt, verdreht oder direkt verbunden (Abbildung 2.1). Neben den Kohlenstoff-Sechsringen treten auch Fünf- und Siebenringe in den Schichten auf [5, 21–24].

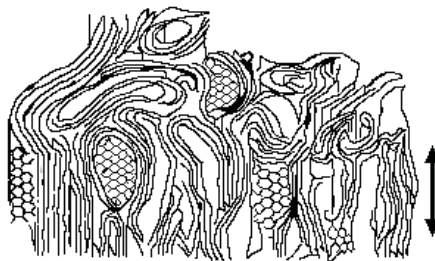


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Mikrostruktur einer PAN-basierten C-Faser (Modell nach Johnson [24], Faserachse mit Pfeil gekennzeichnet).

2.2.1 Herstellung von C-Fasern

Es gibt viele Typen von C-Fasern. Diese Vielfalt entsteht durch das breite Spektrum möglicher Ausgangsmaterialien in Kombination mit den verschiedenen Herstellungsbedingungen.

C-Fasern werden durch Pyrolyse organischer, ver Streckter Ausgangsmaterialien, sog. Precursor, unter Schutzgasatmosphäre hergestellt. Als Precursor wird hauptsächlich Polyacrylnitril (PAN) genutzt, aber auch Pech, Rayon oder natürliche Fasern, z.B. Cellulose-Fasern [19, 25]. Das zu Fasern verspinnene thermoplastische PAN wird zur Vororientierung der Moleküle entlang der Faserachse ver Streckt und bei 200-300°C oxidativen Bedingungen ausgesetzt, wobei benachbarte Gruppierungen in den PAN-Ketten zyklisieren. Diese Vernetzung führt dazu, dass diese Fasern unschmelzbar und formstabil werden (Schema in Abbildung 2.2). Bei der anschließenden Carbonisierung bei mindestens 1200°C lagern sich die Ketten aus zyklisiertem PAN unter Abspaltung meist stickstoffhaltiger Nebenprodukte zu molekularen Bändern zusammen und ordnen sich auch zu Flächen mit graphitartigen Strukturen an. Eine optionale Hochtemperaturbehandlung bei 2000 bis 3000°C, die Graphitisierung, erhöht den Anteil graphitartiger Strukturen erheblich. Die Höhe der Temperatur und die Dauer des Carbonisierungs- bzw. Graphitisierungsschrittes entscheidet über den Kohlenstoffgehalt, den strukturellen Aufbau, den Graphitisierungsgrad und letztendlich auch die mechanischen Eigenschaften der C-Fasern [3, 19, 23, 26, 27].

Für den industriellen Gebrauch werden die C-Fasern direkt nach der Herstellung einer Oberflächenvorbehandlung unterzogen und besonders beschichtet (mit einer sog. Schlichte). Beide Prozesse sind Hersteller- und Anwendungszielspezifisch. Diese Nachbehandlungen sollen vor allem nachfolgende Schritte der CFK-Herstellung vereinfachen.

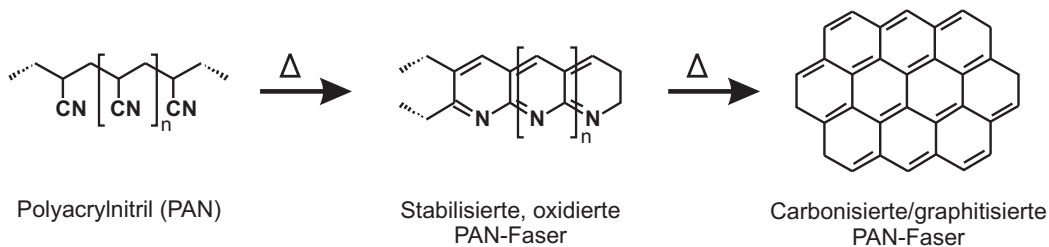


Abbildung 2.2: Vereinfachte, schematische Darstellung der oxidativen Zyklisierung und der chemischen Pyrolyse-Reaktion des Polyacrylnitril (PAN)-Precursors zur Herstellung von C-Fasern.

2.2.2 Oberfläche der C-Faser

Die Oberfläche einer C-Faser hat typischerweise eine andere chemische Zusammensetzung und häufig eine andere Struktur als das Volumen. Die reine Oberfläche der C-Faser ist relativ inert und unpolar und wird daher schlecht von dem Matrixmaterial benetzt. Deshalb wird sie oberflächenmodifiziert, was besonders in der Nähe von Strukturdefekten geschieht, wie sie in C-Fasern vorkommen. Technisch favorisiert sind oxidative Methoden, die polare, meist sauerstoffhaltige, Gruppen auf die Oberfläche der C-Faser aufbringen. Eine oxidative Vorbehandlung und die Auftragung einer Schlichte direkt nach dem Herstellungsprozess der C-Fasern ist in der industriellen Anwendung fest etabliert.

In der Literatur finden sich oxidative Oberflächenbehandlungen, die u.a. nasschemisch mit organischen Säuren [28–30], elektrochemisch [31–35] oder mit Hilfe von Plasma-Technik [28, 30, 36–41] funktionieren. Die entstehenden sauerstoffhaltigen Oberflächen der C-Faser enthalten eine Vielfalt funktioneller Gruppen (Abbildung 2.3). Aufgrund der Häufigkeit der aliphatischen und phenolischen Hydroxyl-Gruppen sowie der Carboxyl-Gruppen haben die Oberflächen meist einen aciden Charakter [35, 42–44].

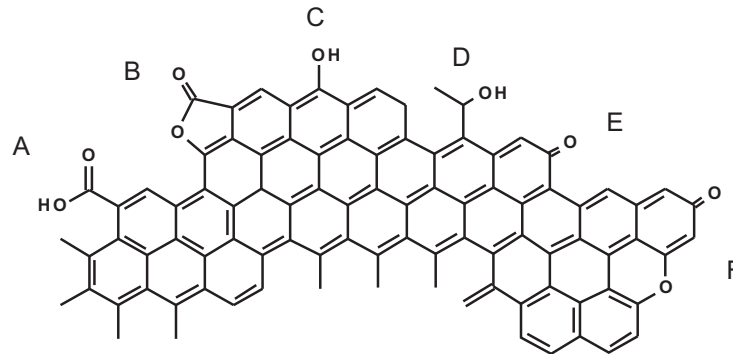


Abbildung 2.3: Mögliche acide und basische, sauerstoffhaltige Gruppen auf C-Faser Oberflächen: Carboxyl- (A), Lacton- (B), Hydroxyl- (C und D), Carbonyl- (E) und mehrzyklische Pyron-artige Gruppen (F) (angelehnt an [45]).

Die Oberflächen-Modifizierung der C-Fasern hat mehrere Aufgaben zu erfüllen. Polare Gruppen auf der Oberfläche der C-Faser fördern intermolekulare Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen und stärkere Säure-Base-Wechselwirkungen, zur Polymermatrix [35, 46]. Zusätzlich wird die Benetzung der C-Fasern mit der Schlichte bzw. der Polymermatrix verbessert. Nicht zu vernachlässigen sind zwei weitere Effekte, die bei einer Oberflächen-Modifizierung auftreten können und so die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung erhöhen. Zum einen werden schwach an der C-Faser Oberfläche haftende Schichten abgelöst und nur stark angebundene, strukturierte Oberflächenschichten hinterlassen [28, 46–48]. Der zweite Effekt ist eine erhöhte Rauheit der Oberfläche, häufig im nanoskaligen Bereich, die zu einer mechanischen Verzahnung mit der gehärteten Polymermatrix führt und ebenfalls einen gewissen Beitrag zur Verbundfestigkeit leistet [33, 36, 40, 41].

Die Schlichte ist ein Hilfsstoff, mit dem die C-Fasern nach der Oberflächenvorbehandlung imprägniert werden. Sie besteht aus vielen Komponenten angepasst an die unterschiedlichen Aufgaben, die sie erfüllen soll. Eine Schlichte agiert als Haftvermittler und wird daher passend zur Polymermatrix gewählt. So ist die Schlichte für die Anwendung in einer Epoxid-Polymermatrix häufig epoxidhaltig. Beschlichtete C-Fasern sind zudem geschmeidiger und widerstandsfähiger als unbeschlichtete. Dies vereinfacht bzw. ermöglicht die mechanische Weiterverarbeitung wie das Aufwickeln auf Spulen, das Weben oder das Flechten der C-Fasern, bei denen die Fasern stark beansprucht werden. Die matrixaffine Vorimprägnierung ist besonders während der CFK-Herstellung nützlich, wenn die Fasern im Strang oder im Gewebe dicht aneinander liegen und dadurch eine vollständige Benetzung der einzelnen Fasern schon aus geometrischen Gründen erschwert ist [3].

2.2.3 Eigenschaften von C-Fasern

Die C-Fasern haben eine relativ geringen Dichte (ca. $\rho_{fib} = 1,8g/cm^3$) und besitzen dabei in Faserrichtung eine hohe spezifische Festigkeit und einen hohen spezifischen Elastizitätsmodul (E-Modul). Aufgrund der besonderen Struktur sind viele Eigenschaften der C-Fasern anisotrop. So sind C-Fasern in Zugrichtung besonders gut belastbar, reagieren jedoch auf Druck und seitliche Belastungen empfindlich. Das Verhältnis der richtungsabhängigen E-Moduli beträgt $E_{||}/E_{\perp} \approx 30$. Die Anisotropie zeigt sich auch im thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der in Faserrichtung sehr klein ist oder auch negative Werte annehmen kann ($\alpha_{||} = -0,1$ bis $-1,5 \times 10^{-6}$). Dieses ungewöhnliche Verhalten kontrastiert mit dem thermischen Verhalten der Polymermatrix.

C-Fasern sind wegen der graphitähnlichen Struktur elektrisch und thermisch leitfähig. Sie sind zudem weitgehend thermisch stabil und chemisch inert [3, 19, 25].

Die mechanischen Eigenschaften der C-Fasern sind stark vom Ausgangsmaterial und den Herstellungsbedingungen abhängig. Je höher die Temperatur im Carbonisierungs- bzw. Graphitisierungsschritt ist, desto ausgeprägter sind die graphitartigen Strukturen in den C-Fasern. Dies führt zur erhöhten Steifigkeit, mindert jedoch die Zugfestigkeit und die Dehnbarkeit entlang der C-Faser [3, 19, 26].

C-Fasern werden häufig nach ihren mechanischen Eigenschaften, E-Modul (E_{fib}) und Zugfestigkeit (σ_{fib}), klassifiziert:

- hochmodulig (HM - high modulus; $E_{fib} > 400GPa$, Zugfestigkeit $\sigma \approx 3,5GPa$)
- zwischenmodulig (IM - intermediate modulus; $E_{fib} \approx 300GPa$; $\sigma \approx 3,5GPa$)
- hochfest (HT - high tenacity; $E_{fib} \approx 200GPa$, $\sigma > 3,5GPa$)

2.2.4 Volumen-Festigkeit-Abhängigkeit

Mechanische Prüfungen von einzelnen C-Fasern weisen häufig stark streuende Ergebnisse auf. Das mechanische Verhalten der C-Fasern entspricht dem spröder Materialien und diese haben ein besonderes Versagensverhalten [49–51]. Sie sind defekt-sensitiv und versagen an ihrer schwächsten Stelle, die durch einen großen Defekt bzw. durch die Kombination mehrerer Defekte in der Materialstruktur hervorgerufen werden. Das bedeutet, Risse und Defekte im Material sind von großer Bedeutung und prägen die mechanischen Eigenschaften des Materials, wie die Festigkeit, stark [49, 50, 52].

Die Größe und die Verteilung von Defekten in realen, spröden Materialien ist naturgemäß zufällig. Die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins eines Defekts, der ein Materialversagen verursachen kann, wächst daher mit der Probengröße. Daraus folgt eine sogenannte Volumen-Festigkeits-Abhängigkeit: Kleine Prüfkörper eines Materials ergeben höhere Festigkeitswerte als große Prüfkörper des gleichen Materials. Was heißt nun klein und groß?

Ein Material mit einer vorgegebenen Dichte mikro- und nanogroßer Strukturdefekte hat in einem ausreichend großen Prüfkörper (makroskalig) eine homogene Verteilung dieser Defekte. Die Defekte prägen das mechanische Verhalten wenig bis gar nicht. Erst bei sehr kleinen Probengrößen (mikroskalig, abhängig vom Material $< 1mm$) hat die Defektgröße und -verteilung des Materials eine essentielle Bedeutung für die gemessene Festigkeit. Hat der sehr kleine Prüfkörper zufällig eher kleine Defekte mit einer geringen Defektdichte, erreicht die Festigkeit im

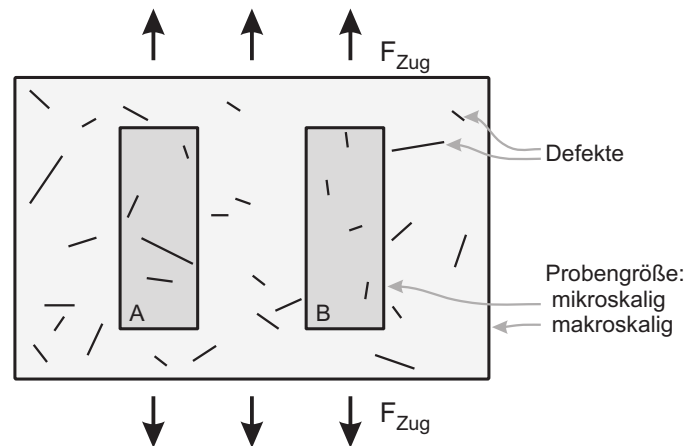


Abbildung 2.4: Spröde Materialien unter Zugspannung: Größe, Häufigkeit und Verteilung von Defekten beeinflussen die Festigkeit in Abhängigkeit von der Prüfkörpergröße. Das Versagen des mikroskaligen Probenkörpers A ist geprägt durch seine Defekte im Gegensatz zu dem makroskaligen Probenkörper. Bei gleicher Größe (und auch Defektanzahl) versagt Prüfkörper A bei geringerer Spannung als Prüfkörper B (nach [52]).

Vergleich zu einem makroskaligen Prüfkörper einen höheren Wert. Einzelne, größere Defekte bzw. eine höhere Dichte an kleinen Defekten haben in einem Prüfkörper gleicher Größe einen gravierenderen Effekt auf das Versagen und so versagen diese bei geringer Spannung, wie in Abbildung 2.4 illustriert ist.

Generell ist in mikroskaligen Prüfkörpern die Defektgröße limitiert (durch die Größe des Probenkörpers) und auch die Wahrscheinlichkeit Defekte zu besitzen. Diese Änderung, in diesem Fall mechanischer, Eigenschaften in Abhängigkeit der Prüfkörpergröße wird als Größeneffekt bezeichnet [52]. Daher weisen sehr kleine Probenkörper spröder Materialien im Allgemeinen höhere und stärker streuende Festigkeitswerte als makroskalige auf.

Die Zugfestigkeit ist eine besonders wichtige Größe für C-Fasern, weil sie das mechanische Verhalten des CFK bestimmt. Bei der Zugprüfung einzelner C-Fasern mit gleichem Durchmesser bedeutet die Volumen-Festigkeit-Abhängigkeit, dass es eine Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Prüflänge gibt - also eine Längen-Festigkeits-Abhängigkeit. Je kürzer die Prüflänge der einzelnen C-Faser, desto höher fällt die Festigkeit aus (Abbildung 2.5) [49, 50].

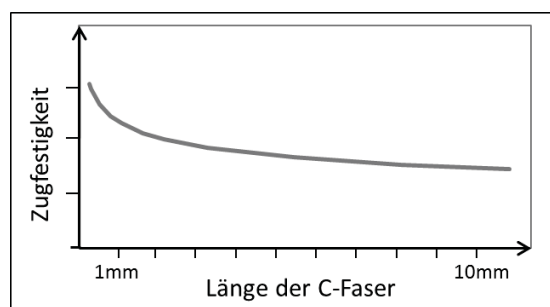


Abbildung 2.5: Größeneffekt: Schematisch dargestellte Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Prüflänge der C-Faser bei der Einzelfaser-Zugprüfung.

Weibull-Verteilung

Zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens spröder Materialien, z.B. Keramiken, wird die semiempirisch fundierte Weibull-Verteilung genutzt¹ (z.B. [49, 52, 53]). Die zugrunde liegende Weibull-Statistik beruht auf dem Prinzip des schwächsten Glieds.

Die Weibull-Verteilung wird auch für die Auswertung von mechanischen Einzelfaser-Prüfungen von C-Fasern oder Glasfasern genutzt (z.B. [40, 54–56]). Yu et al. verglichen für die Auswertung von Einzelfaser-Zugprüfungen einer C-Faser die Gauss- und die Weibull-Verteilung direkt miteinander und bestätigten wiederholt die deutlich bessere Anpassung der Weibull-Verteilung an die experimentellen Werte für die Kenngrößen Bruchkraft, Zugfestigkeit und E-Modul [49].

Die 2-Parameter Weibull-Verteilungsfunktion kann vielfältig genutzt werden, weil sie abhängig vom Wert des Weibull-Moduls α_W die Charakteristika anderer, spezieller Verteilungsfunktionen annimmt. Wenn der Weibull-Modul die Werte $\alpha_W = 1$, $\alpha_W = 2$ bzw. $\alpha_W \approx 3,6$ annimmt, ergibt sich jeweils die Exponential-, die Rayleigh- bzw. eine Gauß-ähnliche Verteilung. Die Verteilung ist gegeben durch folgende Gleichung 2.1 [52, 57]:

$$F(x) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{x}{\beta} \right)^{\alpha_W} \right] \quad (2.1)$$

mit $F(x)$ = Verteilungsfunktion ($x \geq 0$) und den Weibull-Parametern: dimensionsloser Weibull-Modul α_W und dimensionsbehafteter Skalenparameter β .

Bei einer Einzelfaser-Zugprüfung steht die Faser unter axialer Spannung. Die Verteilung der Werte der Zugfestigkeit σ kann mit der 2-Parameter Weibull-Verteilung wie folgt beschrieben werden (unter der Annahme, dass die Proben jeweils das gleiche Volumen und die gleiche Form haben) [52]:

$$F(\sigma) = 1 - P_{fail} = P_{survive} = \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{m_W} \right] \quad (2.2)$$

mit P_{fail} = Versagenswahrscheinlichkeit, $P_{survive}$ = Überlebenswahrscheinlichkeit, σ = Zugfestigkeit, und den Weibull-Parametern für die Festigkeit m_W und σ_0 .

Der Weibull-Modul m_W ist ein Maß für die Streuung der Festigkeitswerte. Je höher der Weibull-Modul m_W ist, desto kleiner ist die Streuung der Messwerte, desto zuverlässiger ist das Material. Eine hohe Zuverlässigkeit bedeutet, dass die Defekte, die zum Versagen des Materials führen, homogen über das gesamte Volumen verteilt sind. Der Weibull-Modul für die gemessene Festigkeit von Keramiken liegt üblicherweise im Bereich $m_W = 5$ bis 20 und für C-Fasern $m_W = 4$ bis 7. Für sehr homogene Materialien, z.B. Stähle, würden sich bei Anwendung der Weibull-Statistik m_W -Werte um ca. 100 ergeben. Der Skalenparameter σ_0 entspricht dem Festigkeitswert mit einer Überlebenswahrscheinlichkeit $P_{survive}$ von 37%. Diese Kennzahl wird auch charakteristische Festigkeit genannt [52].

¹Benannt nach E.H. Waloddi Weibull (1887–1979).

2.3 Polymere als Matrix-Material

Über 90% der hergestellten C-Fasern werden in Strängen, Fasergelegen bzw. -geweben in polymeren Matrixsystemen zu formstabilen CFK verarbeitet [18].

Die Aufgabe der Polymermatrix in einem FVK besteht darin, die benachbarten Fasern zusammenzuhalten und den Aufbau sowie die Geometrie des Bauteils festzusetzen. Sie schützt die feinen Fasern vor ungeeigneter Belastung und Umwelteinflüssen. Des Weiteren leitet die Polymermatrix die auf das FVK wirkenden Kräfte in die Fasern ein und auch von Faser zu Faser über. Der Name „Faserverstärkter Kunststoff“ sagt aus, dass aus der Perspektive des Polymers, die Fasern verstärkend wirken. Das verstärkte Polymer kann höhere und z.T. andere Kräfte aufnehmen, ohne zu versagen, als das reine Polymer [3].

Die Auswahl thermoplastischer und duromerer Polymere als Matrixmaterial ist sehr groß, wobei letztere in der Anwendung weiter verbreitet sind [58]. Duromere Polymere sind vor der Aushärtung leichter zu verarbeiten, da die niedermolekularen Komponenten niedrigviskoser sind als aufgeschmolzene Thermoplasten. Die Fasern werden leichter benetzt und die Fasergelege bzw. -gewebe leichter durchtränkt [3].

In Verbindung mit C-Fasern bilden die Epoxid-Polymere das am häufigsten verwendete Matrixmaterial für Hochleistung-CFK [58]. Epoxid-Polymere haben sehr gute mechanische Eigenschaften mit einem weiten Anwendungsfeld. Hauptsächlich finden sie Einsatz als Klebstoffe für Aluminium, Stahl und diverse Kunststoffe, als Beschichtungen und als Vergußmassen für Elektronikbauteile. Nur ein Teil der Epoxidharze (ca. 10%) wird als Matrixmaterial für FVK verwendet.

2.3.1 Epoxidharze

Epoxidharze sind organische Moleküle mit mindestens zwei Epoxid-Gruppen. Wegen der hohen Ringspannung der Epoxid-Gruppe sind die Moleküle hochreaktiv. Diese funktionellen Gruppen reagieren je nach Vernetzungspartner in Polyreaktionen zu einem engmaschigen Netzwerk. Epoxidharze werden durch das Epoxid-Äquivalent-Gewicht (EEW) charakterisiert, das die Masse an Epoxidharz angibt, in der 1mol Epoxid-Gruppen enthalten sind [3].

Zu den wichtigsten Epoxidharzen gehören die aromatischen Epoxidharze (z.B. auf Basis des Bisphenol A oder F). Die Molekülstrukturen von drei gebräuchlichen Epoxidharzen sind in Abbildung 2.6 gezeigt.

Bei der Synthese des Epoxidharzes des Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) aus Bisphenol A und Epichlorhydrin entstehen abhängig vom eingesetzten Verhältnis der Edukte Monomere mit dem Polymerisationsgrad $n = 0$ und auch Oligomere mit $n = 1, 2, \dots$ (Abbildung 2.6). Technisch eingesetzte DGEBA-basierte Epoxidharze haben immer einen gewissen oligomeren Anteil, d.h. einen mittleren Polymerisationsgrad $\bar{n} > 0$.

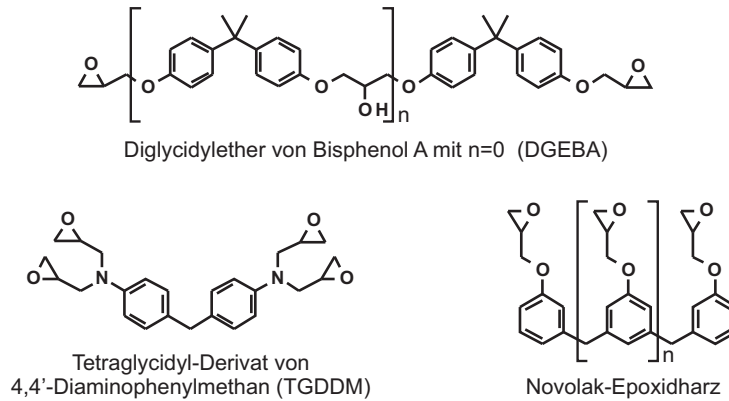


Abbildung 2.6: Strukturformeln häufig genutzter Epoxidharze.

2.3.2 Reaktionen der Epoxidharze

Die Vernetzung der Epoxidharze kann über eine Polyadditionsreaktion mit einer Härterkomponente oder eine Homopolymerisationsreaktion stattfinden.

Die Homopolymerisation wird durch den Einsatz von Initiatoren, kationisch oder anionisch (z.B. tertiäre Amine, Imidazole), eingeleitet.

Epoxidharze und eine geeignete Härterkomponente reagieren über Polyadditionsreaktionen zu einem Polymernetzwerk. Die Ringöffnungsreaktionen der reaktiven Epoxid-Gruppen erfolgen mit sogenannten aktiven Wasserstoffatomen der Härterkomponente. Als Härterkomponente eignen sich Amine (aliphatische und aromatische), Phenole, Polyole, Thiole und Säureanhydride. Das aktive Wasserstoffatom der aminischen Härter ist die NH-Gruppe der primären und sekundären Amine. Jede NH-Gruppe kann mit einer Epoxid-Gruppe reagieren (Reaktionsschema Abbildung 2.7).

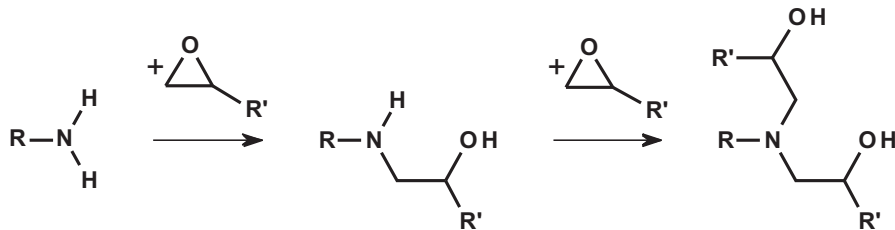


Abbildung 2.7: Reaktionsschema der Polyaddition eines primären Amins mit Epoxid-Gruppen (R' enthält mindestens einen Epoxid-Ring).

Für eine herkömmliche Vernetzung werden Härter und Epoxidharz in einem Verhältnis eingesetzt, in dem die funktionellen Gruppen stöchiometrisch ausgeglichen sind (Gleichung 2.3).

$$n_{EP} \times f_{EP} = n_{Amin} \times f_{Amin} \quad (2.3)$$

mit f_{EP} bzw. f_{Amin} = Funktionalität des Epoxidharzes bzw. des aminischen Härters, n_{EP}

bzw. n_{Amin} = Stoffmenge des Epoxidharzes bzw. des aminischen Härters.

Eine Nebenreaktion der Polyaddition ist die Epoxid-Ringöffnung durch die sekundäre OH-Gruppen, die bei der Polyaddition entstehen. Diese Reaktion erfordert eine wesentlich höhere thermische Aktivierung als die Polyadditionsreaktion mit bspw. Aminen. Diese Reaktion gilt bei Anwesenheit von genügend NH-Gruppen und auch bei Härtungstemperaturen unter 200°C als vernachlässigbar [59–61]. Die bei der Polyaddition von Epoxidharzen und Aminen entstehenden tertiären Amine können diese Nebenreaktion katalysieren, sind jedoch aufgrund ihrer Verankerung im Polymer sterisch stark gehindert.

Durch die Wahl des aminischen Härters werden die Vernetzungsreaktion, das Polymernetzwerk und letztendlich auch die Eigenschaften des Epoxid-Polymers beeinflusst. Eine Auswahl gängiger Amine für die Vernetzung von Epoxidharzen ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Die NH-Gruppen der verschiedenen Amine haben unterschiedliche Reaktivitäten. Primäre Amine sind bei nukleophilen Reaktionen reaktiver als sekundäre, weil die NH-Bindung stärker polarisiert und sterisch weniger gehindert ist [62]. Im Allgemeinen wird die Reaktionsgeschwindigkeit von sekundären Aminen auf ungefähr 80 bis 90% der Reaktionsgeschwindigkeit primärer Amine geschätzt [59, 63].

Auch das Molekülgerüst der Amine hat einen Einfluss auf die Kinetik der Vernetzung von Epoxidharzen [62–66]. Aliphatische, nichtzyklische Amine sind stark basisch und hochreaktiv. Die Polyadditionsreaktion verläuft oft schon bei Raumtemperatur. Vergleichsweise dazu sind die zyклоaliphatischen Amine weniger reaktiv. Je nach verwendetem Amin sind für eine vollständige Vernetzung erhöhte Härtungstemperaturen oder Beschleuniger nötig. Die bei Raumtemperatur reaktiven Mischungen von Härter und Epoxidharz werden in der technischen Anwendung Zwei-Komponenten Epoxid-Klebstoffe (2K-EP) genannt und in zwei Gebinden geliefert. Aromatische Amine sind bei Raumtemperatur generell reaktionsträge. Für die Härtung sind häufig Temperaturen über 150°C notwendig. Solche latent reaktiven Härter/Epoxid-Mischungen sind für die technische Nutzung von Vorteil, da sie lagerstabil sind und vor der Anwendung das Vermischen zweier Komponenten entfällt (Ein-Komponenten Klebstoff).

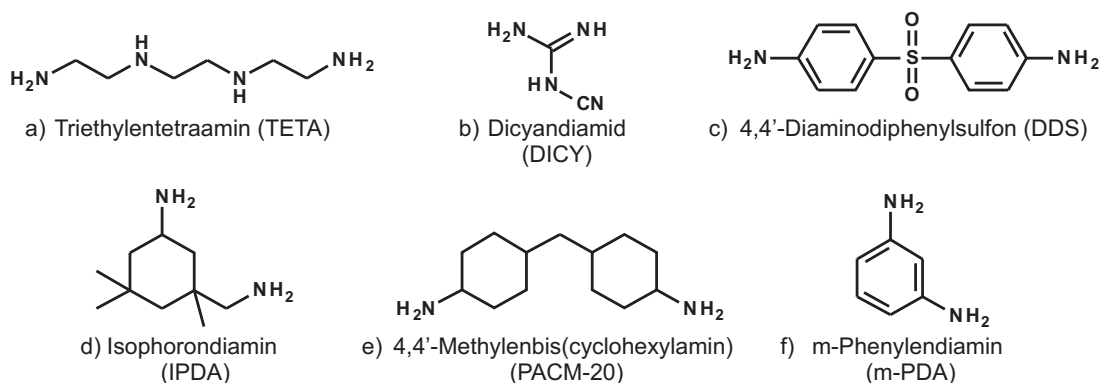


Abbildung 2.8: Strukturformeln von aliphatischen, zyклоaliphatischen und aromatischen Aminen, die als Härter-Komponente für Epoxidharze genutzt werden können.

2.3.3 Eigenschaften der Epoxid-Polymere

Gehärtete Epoxidharze werden aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften geschätzt. Sie zählen zu den hochwertigen Duromeren und finden in hochqualitativen Bereichen Verwendung, auch wegen der vergleichsweise hohen Kosten (drei bis vier Mal teurer als z.B. ungesättigte Polyesterharze) [3].

Die Verarbeitung ist komplex, denn nicht gehärtete Epoxidharze sind bei Raumtemperatur relativ viskos, was eine Imprägnierung von rauen Oberflächen oder Fasern erschwert. Des Weiteren ist eine genaue stöchiometrische Härter/Epoxidharz-Dosierung notwendig. Es folgt ein oft mehrstufiger Heizprozess, der präzise eingehalten werden muss. Dadurch dauert die Härtung länger als z.B. die der radikalisch härtenden Harze [3, 19].

Generell haben ausgehärtete Epoxidharze eine hohe Festigkeit ($\sigma_M > 70\text{MPa}$) und einen hohen E-Modul ($E_M > 2600\text{MPa}$). Damit geht eine geringe Flexibilität und eine gewisse Sprödigkeit des Polymers einher. Epoxid-Polymere haben eine gute chemische Beständigkeit. Sie weisen eine gute Haftung auf bspw. Metallen und Kunststoffen auf und haben eine hohe Maßhaltigkeit. Im Vergleich zu anderen Duromeren ist der Härtungsschrumpf mit ca. 2 bis 5% gering und daher sind auch Eigenspannungen im gehärteten Zustand gering [3].

Im Allgemeinen lassen sich die Eigenschaften der Epoxid-Polymere durch die eingesetzten Hauptkomponenten Epoxidharz und Härter einstellen, denn diese bestimmen den Aufbau des Polymernetzwerks. Die Wahl eines wenig- bzw. hochreaktiven Härters hat auch Einfluss auf die notwendigen Härtungsbedingungen, z.B. den Verarbeitungszeitraum, die Härtungsdauer und -temperatur. Bei der Härtung eines Epoxidharzes mit unterschiedlichen Aminen bestimmt das gewählte Amin den Härtungsprozess, (z.B. die Reaktionsgeschwindigkeit), die Netzwerkstruktur und damit die Eigenschaften des gehärteten Polymers [62, 66]. Auch das Hinzufügen von Beschleunigern, (modifizierten) Füllstoffen oder anderen Zusatzstoffen beeinflusst das entstehende Netzwerk, die Eigenschaften des Epoxid-Polymers und die notwendigen Härtungsbedingungen [3, 67–70].

Durch eine geeignete Auswahl der Edukte kann also die Vielfalt der Epoxid-Polymere erweitert werden und gezielt auf geforderte Anwendungen hin modifiziert werden. So lässt sich die Flexibilität eines Epoxid-Polymers mit längerkettigen Epoxidharzen oder mit zusätzlichen, reaktiven, kettenverlängernden Komponenten steigern oder die UV-Stabilität durch Zusatz von UV-Absorbern erhöhen [3, 71–73]. Auch die Härtungsbedingungen und der Härtungsgrad wirken sich auf die endgültigen Eigenschaften der Polymere aus [74].

Die Vernetzung von Epoxidharzen mit zwei Epoxid-Gruppen pro Molekül (z.B. DGEBA) und einem Amin-Molekül mit zwei NH-Gruppen führt zu einem Polymer, das aus linearen, nur miteinander verschlauften Polymerketten besteht. Ein Amin-Molekül mit drei oder mehr NH-Gruppen fungiert dagegen als Netzwerkknoten (Abbildung 2.8 und 2.9). Bei der Härtung bildet sich ein dreidimensionales, engmaschiges Polymernetzwerk, das dem gehärteten Polymer gute mechanische Eigenschaften verleiht. Amine mit einer hohen Funktionalität werden daher bevorzugt verwendet. Wenn für die Härtung des Epoxidharzes sowohl Amine mit einer hohen und niedrigen Funktionalität eingesetzt werden, verlängert letztere den Abstand zwischen zwei Netzwerkknoten. Das Netzwerk ist weniger engmaschig und wirken sich dementsprechend auf die mechanischen Eigenschaften des Epoxid-Polymers aus [71, 72].

2.3.4 Polymernetzwerke

Der Aufbau eines Epoxid-Polymers ist also abhängig von der chemischen Struktur und der Art der chemischen Reaktionen der eingesetzten Monomere. Diese werden vorrangig durch kovalente Bindungen zusammengehalten. Zudem sind auch physikalische Bindungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, und mechanische Verschlaufungen von Kettenabschnitten für den Zusammenhalt des Netzwerks relevant.

Das reale Polymernetzwerk ist nicht ideal verknüpft. Es treten freie Kettenenden, nicht vollständig besetzte Netzwerkknotten sowie einander durchdringende Polymernetzwerke auf (Abbildung 2.9). Das gesamte Polymer kann durch solche lokalen Inhomogenitäten der Netzwerkstruktur geprägt sein [75].

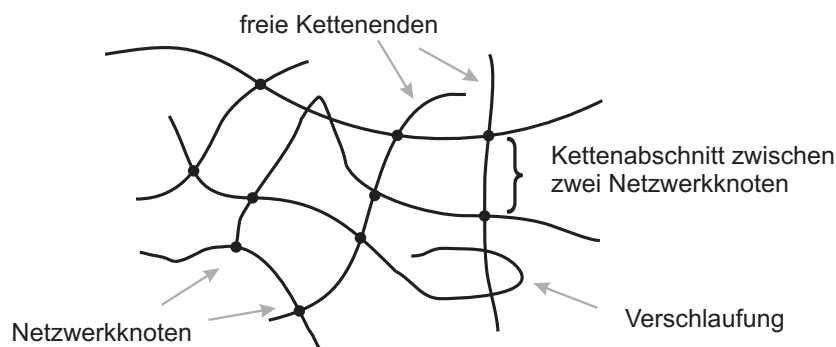


Abbildung 2.9: Schema eines Polymernetzwerks (nach [75]).

Glasübergangstemperatur

Polymere sind entweder lange Moleküle mit einer Molmassen-Verteilung (Thermoplaste) oder sie bestehen aus Netzwerken (Elastomere und Duromere). Für letztere gibt es, mangels voneinander unabhängig beweglicher Einzelmoleküle, keine Schmelze und auch keinen charakteristischen Schmelzpunkt. Beim Aufheizen durchlaufen diese Polymere die Glasübergangstemperatur T_g , die eine wichtige, charakteristische Kenngröße für Polymere darstellt. Beim Überschreiten der T_g geht das Polymer von einem glasartigen Zustand in einen gummiartigen, sog. entropieelastischen Zustand über. Genau genommen kennzeichnet T_g einen Temperaturbereich mit der Spanne von 20 bis 40 K, innerhalb dessen sich die Polymereigenschaften charakteristisch ändern.

Der Wert der T_g wird durch die Struktur des Polymernetzwerks bestimmt. Einfluss auf T_g haben der Aushärtungsgrad, der Verzweigungsgrad, die Funktionalität der Netzwerkknotten, der Abstand der Netzwerkknotten voneinander sowie die Anzahl und Größe von Seitenketten. Je engmaschiger, stärker vernetzt das Netzwerk ist, desto weniger flexibel sind die Polymersegmente und desto höher liegt T_g [72, 73, 76, 77].

Es gibt diverse Temperatur-dynamische Methoden zur Bestimmung der T_g . Bedingt durch die Messmethode, die Dynamik und die verschiedenen Auswertungsarten kann der Wert der T_g variieren. Dementsprechend müssen diese Bedingungen beim Vergleich von verschiedenen T_g -Werten berücksichtigt und angegeben werden.

Die Anwendung der Epoxid-Polymere findet generell weit unterhalb der T_g statt, da sie bei diesen Temperaturen die geforderten hochmoduligen mechanischen Eigenschaften aufweisen. Die

2 Grundlagen zu Kohlenstofffasern in einer Polymermatrix

T_g von Epoxid-Polymeren ist tendenziell hoch. Mit (zyklo-)aliphatischen Aminen heißgehärtete Epoxidharze haben meistens eine niedrigere T_g (≈ 100 bis 160°C) als die mit aromatischen Aminen gehärteten Epoxid-Polymere ($T_g > 160^\circ\text{C}$) [62, 64, 66].

Netzwerkdichte

Die Netzwerkstruktur eines duromeren Polymers ist komplex und ihre Charakterisierung auf molekularer Skala ebenso. Die Unlöslichkeit vernetzter Polymere limitiert die Zahl einsetzbarer Charakterisierungsmethoden [78]. Häufig werden die Glasübergangstemperatur oder die Quellung mit diversen Medien als indirekte Größe für die Netzwerkdichte gewählt [77, 79].

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Netzwerkdichte C_x bzw. der mittleren Molmasse der Polymerketten zwischen zwei Netzwerkknoten M_c basiert auf der Theorie der Kautschukelastizität (Rubber Elasticity Theory). Dieses Modell stellt einen Zusammenhang zwischen einem mechanischen Modul des vernetzten Polymers im entropieelastischen Zustand und M_c bzw. C_x her, der in vereinfachter Form wie folgt aussieht [78]:

$$G_{rub} = \frac{\rho RT}{M_c} = 2RTC_x \quad (2.4)$$

mit G_{rub} = Schermodul im entropieelastischen Zustand, ρ = Dichte, R = allgemeine Gaskonstante, T = absolute Temperatur, M_c = mittlere Molmasse der Polymerketten zwischen zwei Netzwerkknoten und C_x = Netzwerkdichte.

Die Theorie der Kautschukelastizität ist generell nur für Elastomere gültig und weniger geeignet für hochverknüpfte Polymere, wie z.B. Epoxid-Polymere. Allerdings kann diese empirische Methode auch für hochvernetzten Polymeren dienen, wenn diese sich weit oberhalb T_g im entropieelastischen Zustand befinden (mindestens $30K$). Dann dominiert die Netzwerkstruktur viele Eigenschaften, wie z.B. den Modul, des Polymers [75, 77, 78].

Die absoluten M_c -Werte für hochvernetzte Epoxid-Polymer sind mit Vorsicht zu betrachten. Die Theorie hat sich jedoch als Methode zur Definierung genereller Trends oder vergleichender Aussagen für Polymere als überaus nützlich bewährt. Die Gleichung 2.4 wurde von diversen Autoren zur Charakterisierung von Epoxid-Polymeren genutzt [62, 64, 75, 79–81]. Meyer et al. bzw. auch Gupta et al. ergänzten damit ihre Untersuchungen zu verschiedenen Härtingsbedingungen bzw. verschiedenen Amin/Epoxid-Stöchiometrien von Epoxid-Polymeren [74, 82].

2.3.5 Wasser-Absorption in Epoxid-Polymere

Epoxid-Polymere, wie auch andere Polymere, nehmen bei Kontakt mit flüssigem oder gasförmigen Wasser die Wassermoleküle auf, die dann in das Polymernetzwerk diffundieren.

Diffusion von Wasser in Epoxid-Polymere

Die Diffusion von Molekülen in ein Material kann mit dem Fick'schen Gesetz beschrieben werden. Mitte des 19. Jahrhunderts stellte Adolf Fick die heute nach ihm benannten beiden

Grundgesetze der Diffusion auf. Eine Beziehung zwischen zeitlichen t und örtlichen x Konzentrationsgradienten gibt das 2. Fick'sche Gesetz wieder [83].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

mit D = konstanter Diffusionskoeffizient.

Obwohl die Absorption bzw. die Diffusion von Wassermolekülen in einem Epoxid-Polymer (und besonders in FVK) komplex ist, erscheint der Kinetik häufig das 2. Fick'sche Gesetz ausreichend zu Grunde zu liegen [16, 71, 76, 84–94]. Mithilfe dieses Gesetzes ist es möglich, die Wasser-Absorption mit einem Diffusionskoeffizienten und einer maximalen Absorption quantitativ zu beschreiben. Verhält sich die Wasser-Absorption in ein Epoxid-Polymer ähnlich dem Fick'schen Modell, wird es zum Teil auch als ein sogenanntes „Pseudo Fick'sches Verhalten“ bezeichnet [85].

Crank stellte für einige Fälle mit Hilfe geeigneter Anfangs- und Randbedingungen Lösungen der Differentialgleichung 2.5 vor, die experimentell relevant sein können. Für die Untersuchung der Wasser-Absorption in ein Epoxid-Polymer ist das Modell der eindimensionalen Diffusion in eine planare, dünne Schicht der Dicke d_{Schicht} interessant, denn so lassen sich der Diffusionskoeffizient und die maximale Wasser-Aufnahme einfach bestimmen [95].

In Abbildung 2.10 ist ein Diagramm einer idealen Wasser-Absorption nach dem 2. Fick'schen Gesetz in eine planare Schicht, z.B. eines Epoxid-Polymer, dargestellt. Die Wasser-Absorption ist gegen die Dauer der Auslagerung aufgetragen bzw. genauer gegen den Quotienten aus (Dauer der Auslagerung) $^{0.5}$ und halben Schichtdicke, um die Wasser-Absorption unabhängig von der Schichtdicke darzustellen.

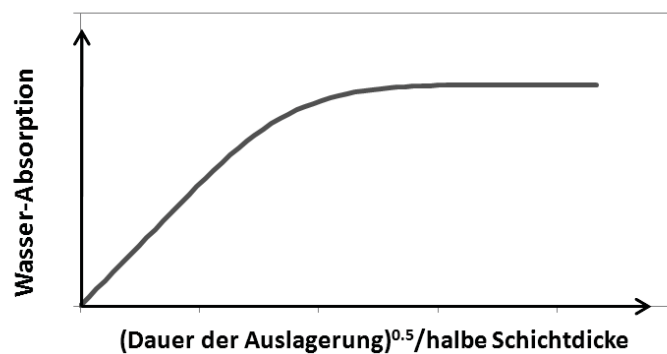


Abbildung 2.10: Ideale Diffusion von Wasser in eine planare Schicht (z.B. eines Polymers) bis hin zur Wasser-Sättigung nach dem Fick'schen Modell.

Bei oben gewählter graphischer Auftragung weist die Wasser-Aufnahme bei kurzen Auslagerungszeiten eine lineare Abhängigkeit auf. Die Diffusion der Wassermoleküle in die „wasserfreie“ Schicht wird durch die Gleichung 2.6 beschrieben und der Diffusionskoeffizient D wird über die Steigung einer angepassten Tangente berechnet. Nach einer endlichen Zeit wird in

2 Grundlagen zu Kohlenstofffasern in einer Polymermatrix

der Schicht ein wassergesättigter Zustand erreicht. Dann gilt Gleichung 2.7, mit der durch graphische Anpassung an experimentelle Daten die maximale Wasser-Aufnahme ermittelt wird.

$$\frac{M\left(\frac{\sqrt{t}}{0,5d_{Schicht}}\right)}{M^\infty} = 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{\sqrt{t}}{0,5d_{Schicht}} \quad (2.6)$$

$$\frac{M\left(\frac{\sqrt{t}}{0,5d_{Schicht}}\right)}{M^\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \times \exp\left[-\frac{D\pi^2}{4} \left(\frac{\sqrt{t}}{0,5d_{Schicht}}\right)^2\right] \quad (2.7)$$

mit t = Zeit/Dauer der Absorption, $0,5d_{Schicht}$ = halbe Schichtdicke der Probe, D = Diffusionskoeffizient, $M\left(\frac{\sqrt{t}}{0,5d_{Schicht}}\right)$ = absorbierter Wasser-Gehalt zum „Zeitpunkt“ $t/0,5d_{Schicht}$ und M^∞ = maximale Wasser-Absorption.

Die Diffusion in eine kondensierte Phase, z.B. Wassermoleküle in ein Epoxid-Polymer, ist stark temperaturabhängig. Vorwiegend ist die Diffusion durch Platzwechsel-Vorgänge bestimmt, die eine Aktivierungsenergie E_a erfordern. Folgende Arrhenius-Gleichung beschreibt die Temperatur-abhängige Diffusion [83]:

$$D(T) = D_0 \times \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (2.8)$$

mit $D(T)$ = Diffusionskoeffizient bei Temperatur T , D_0 = temperaturunabhängige Materialkonstante, E_A = Aktivierungsenergie der Wasser-Diffusion und R = allgemeine Gaskonstante.

Wassermoleküle im Epoxid-Polymernetzwerk

Epoxid-Polymere absorbieren wenige Gewichtsprozent Wasser. Die Wasser-Aufnahme ist von vielen Faktoren abhängig, z.B. von der chemischen Zusammensetzung des Epoxid-Polymers, der Netzwerkdichte, dem freien Volumen und der thermischen „Vorgeschichte“ des Polymers, z.B. verursacht durch unterschiedliche Härtingsbedingungen oder (thermische) Alterung [71, 76, 85, 88, 92, 96, 97].

In der Literatur finden sich einige Arten die Zustände von Wasser im Polymernetzwerk zu untersuchen und zu beschreiben (z.B. [98–101]). Eine davon unterscheidet die absorbierten Wassermoleküle in gebundenes und freies Wasser [92, 102–106], welche wie folgt definiert ist und so in dieser Arbeit genutzt wird.

Als gebundenes Wasser werden Wassermoleküle bezeichnet, die über Wasserstoffbrückenbindungen an die hydrophilen Gruppen im Polymernetzwerk angelagert sind [87]. In Epoxid-Polymeren sind viele hydrophile Gruppen vorhanden, wie die OH- oder Ether-Gruppen, die durch die Polyaddition des Epoxid-Rings mit dem, z.B. aminischen, Härter entstehen. Auch nicht reagierte NH-Gruppen sind starke polare Gruppen mit denen Wassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen eingehen [15]. Letzteres bestätigten Grave et al., die einen höheren

absorbierten Wasser-Gehalt in aminreichen Epoxid-Polymeren gemessen haben [85].

In der Literatur wird zudem postuliert, dass die gebundenen Wassermoleküle entweder über eine oder über mehr als eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Polymer wechselwirken können [87, 100]. Wie Zhou und Lucas durch Wasser-Absorptions- und Desorptionsversuche in ein Epoxid-Polymer zeigten, bildet sich der Zustand mit mehr als einer Wasserstoffbrückenbindung erst mit steigender Auslagerungszeit und -temperatur aus [87].

Aufgrund der hohen Polarität schwächt bzw. stört gebundenes Wasser die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten. Dies fördert die Beweglichkeit der Polymersegmente, welche messbare Veränderung im Epoxid-Polymer verursacht und z.B. in Form von Quellung und Plastifizierung zu beobachten sind [15, 89, 96, 104, 106–109]. Die Plastifizierung durch absorbierte Wassermoleküle äußert sich durch ein Absinken der Glasübergangstemperatur um typischerweise 5 bis 30 K und zudem häufig durch eine Erniedrigung des E-Moduls um 10 bis 40% [15, 84]. Im Gegensatz dazu, verursachen die stärker gebundenen Wassermoleküle mit mehr als einer Wasserstoffbrückenbindung einen gegenteiligen Effekt. Durch ihre starke Wechselwirkung können sie leicht vernetzend wirken [87, 110].

Freies Wasser befindet sich an der Oberfläche von (sub-)Mikro-Poren bzw. -Hohlräumen im Epoxid-Polymer oder in Form von Wasser-Clustern in diesen ohne die gerichtete Wechselwirkung zu polaren Gruppen [92, 98, 103, 105, 111]. Ein solches freies Volumen liegt auch in der Nähe von Netzwerkknoten vor, die in aminisch gehärteten Epoxid-Polymeren zudem die polaren Gruppen enthalten [99]. Füllen die freien Wassermoleküle in Mikro-Poren bzw. -Hohlräumen, stören sie keine inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen und verursachen keine Plastifizierung oder Quellung des Polymers.

Die publizierten Vorschläge, zu welchem Anteil das absorbierte Wasser als freies Wasser in Epoxid-Polymeren vorliegt, variieren je nach Definition und Messmethode stark (5 bis 70%) [85, 100, 103, 106].

Durch die starke Wechselwirkung der Wassermoleküle mit dem Polymernetzwerk kann die Wasser-Absorption zur Charakterisierung des Polymernetzwerks dienen, in dem das Wassermolekül als Sonde für polare Gruppen und freies Volumen im Netzwerk interpretiert wird. Den Untersuchungen von Li et al. und Wang et al. zufolge, haben die polaren Komponenten des Polymernetzwerks im Vergleich zum freien Volumen, den eindeutig stärkeren Einfluss auf die Wasser-Diffusion und die absorbierte Wasser-Menge [92, 112].

Die Wasser-Absorption in ein Epoxid-Polymer kann reversibel auftreten. Durch Rücktrocknung kann die absorbierte Wasser-Menge entfernt werden und die Eigenschaften, wie z.B. die Glasübergangstemperatur, erreichen den ursprünglichen Wert des trockenen Epoxid-Polymers. Für eine vollständige Desorption werden manchmal höhere Desorptionstemperaturen benötigt, als diejenige bei der die Absorption stattfand [76, 87, 96, 110, 113]. Bei sehr langen Auslagerungszeiten, z.T. ein Vielfaches der Zeit, die bis zur Sättigung nötig war, entstehen in diesen Epoxid-Polymeren auch irreversible Effekte. Diese sind die Folge von physikalischer Alterung oder chemischer Degradierung des Polymernetzwerks [111, 114]. Irreversible Veränderungen können auch während der Wasser-Absorption auftreten. In einigen Epoxid-Polymeren liegen im Netzwerk hydrolyseempfindliche Bindungen vor und werden von Wassermolekülen gebrochen. Damit „verbleiben“ diese Wassermoleküle im Epoxid-Polymer [115, 116].

In unvollständig gehärteten Epoxid-Polymeren können absorbierte Wassermoleküle abhängig von der Auslagerungstemperatur nachvernetzende Reaktionen in Gang setzen. Eine nach-

vernetzende Wirkung haben Wassermoleküle auch in nicht stöchiometrisch ausgeglichenen, epoxidreichen Polymeren [85, 96, 117].

2.3.6 Alterung von Epoxid-Polymeren

Gehärtete Epoxid-Polymere gelten im Allgemeinen als sehr stabil gegenüber thermischen, mechanischen und klimatischen Belastungen. Dadurch gelangen sie in spezielle Hochleistungs- und Langzeit-Anwendungen, so auch als Matrix-Material für C-Fasern. Untersuchungen hinsichtlich der Langzeitstabilität bzw. Alterung ist ein essentieller Aspekt der Charakterisierung von (faserverstärkten) Epoxid-Polymeren und auch FVK. Im Fokus steht die Stabilität des Werkstoffs, so dass es während der Anwendung weder zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften noch zu einem Versagen kommt.

Alterungsprozesse eines Werkstoffs sind komplex, weil viele Parameter zu berücksichtigen sind. Die Untersuchungen sind aufwendig und dauern in der Regel lange, besonders wenn sie viele Jahre Lebensdauer abbilden sollen [1, 17, 118].

Zur Vereinfachung der Komplexität wird die Anzahl der Parameter und der untersuchten Eigenschaften bei der Prüfung unter Laborbedingungen reduziert. Beispielsweise werden die Alterungstests mit Proben mit geringer Dimension oder bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, wodurch die Alterungsprozesse beschleunigt werden².

Die beschleunigten Alterungstests haben zwei Schwächen: Sie entsprechen nie den realen Bedingungen. Die erhöhten Temperaturen können Testergebnisse verursachen und Erkenntnisse hervorrufen, die nur für die erhöhten Temperaturbereiche zutreffen und nicht für die realen Anwendungstemperaturen.

Die thermische Alterung von Epoxid-Polymeren ist stark von der Höhe der Temperatur, in der sie ausgelagert werden, und natürlich auch von der Art des Polymers abhängig.

Epoxid-Polymere, die sehr hohen Temperaturen ($T > 200^\circ\text{C}$) an sauerstoffhaltiger Luft ausgesetzt sind, erleben oxidative Degradationsprozesse bis hin zur Verbrennung. Das Polymer Netzwerk wird durch chemischen Reaktionen der Sauerstoffmoleküle abgebaut [97].

Auch bei niedrigeren Temperaturen, weit unter 200°C oder unterhalb T_g , treten mit der Zeit physikalische und z.T. auch chemische Veränderungen in den Epoxid-Polymeren auf. Chemische Reaktionen können in nicht maximal vernetzten (unvollständig gehärtet) oder in epoxidreichen Epoxid-Polymeren stattfinden [119]. Dagegen tritt die physikalische Alterung mit der Zeit immer auf [97, 120, 121]. Gerade heiß gehärtete Epoxid-Polymere ($T_g \gg RT$) verglasen beim Abkühlen und befinden sich bei Raumtemperatur nicht im Gleichgewichtszustand. Mit der Zeit finden mögliche Relaxationsprozesse statt, um sich dem Gleichgewichtszustand anzunähern. Ein Effekt der Relaxation ist die Verminderung des freien Volumens im Epoxid-Polymer, die sich bspw. auch in einer geringeren Wasser-Absorption in gealterten Proben äußert [97].

Auch Wasser oder andere Medien, die in das Netzwerk hinein diffundieren, haben reversible oder irreversible Auswirkungen, die als Alterung interpretiert werden. Einige Einflüsse von Wasser wurden bereits in Kapitel 2.3.5 beschrieben.

²Van't-Hoff-Regel: Bei einer Temperaturerhöhung um ca. $\Delta T = 10\text{K}$ tritt eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit auf.

Die polymere Matrix von CFK ist ebenfalls den gleichen Veränderungen bei zeitlichen, thermischen bzw. medialen Einflüssen ausgesetzt wie die reinen Epoxid-Polymere. Diese Alterungsprozesse können jedoch zusätzliche Folgen auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung und daher die CFK-Eigenschaften haben. Dabei wird der physikalischen Alterung der Epoxid-Polymermatrix kaum ein Einfluss auf die Verbundeigenschaften zugeschrieben [97]. Größeren Effekt verursachen erhöhte Temperaturen und besonders diverse Medien [2, 4, 17, 20, 93, 109, 118, 122, 123]. Auf einige Aspekte wird in Kapitel 2.4.5 eingegangen.

2.4 Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung

Die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung ist mit ausschlaggebend für die Eigenschaften eines FVK, so auch in CFK. Die sehr vielen C-Fasern in einem CFK-Bauteil führen dementsprechend zu sehr viele Grenzflächen zwischen der Faserverstärkung und dem Polymer. Diese sind potentielle Schwachpunkte in einem CFK. Eine theoretische Berechnung ergibt, dass in einem Gramm CFK die Grenzfläche ungefähr $0,2m^2$ beträgt³.

Die Grenzfläche in CFK ist ein potentieller Schwachpunkt u.a. aufgrund der starken Diskrepanzen in den Eigenschaften beider Materialien. So existiert z.B. eine gewaltige Differenz in der Steifigkeit zwischen den Materialien C-Faser ($E_{fib} \approx 200$ bis $400GPa$) und Epoxid-Polymer ($E_{EP} \approx 3GPa$) [5]. Auch die mangelnde Adhäsion zwischen C-Faser und Polymer schwächt das CFK, weswegen ein hoher Aufwand betrieben wird, diese durch Oberflächenmodifikation der C-Faser zu optimieren [6, 31, 124].

Die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung ist im Hinblick auf die Eigenschaften von CFK interessant und wird vielfach untersucht. Dazu gehören auch die Eigenschaften in der Nähe der Faser/Polymermatrix-Grenzfläche (z.B. [5, 7, 9, 54, 125]).

Es ist bekannt, dass sich während der Herstellung eines FVK um die Faser/Polymermatrix-Grenzfläche eine Interphase bildet, die durch Eigenschaften charakterisiert ist, die nicht denen der Festkörpermaterien, Faser und Polymer, entsprechen. Die Interphase ist eine dreidimensionale Region zwischen dem Festkörper der Faser und dem Festkörper des Polymers mit einer endliche Ausdehnung- von der Grenzfläche aus, sowohl in Richtung Faser als auch in Richtung der Polymermatrix [5, 7, 9, 46].

Die Idee einer Interphase ist schematisch in Abbildung 2.11 dargestellt.

Zu der Interphase in einem einfachen C-Faser/Polymer-Verbund gehören- von der Faser ausgehend- die oberen Oberflächenschichten der C-Faser, die „Schicht“ der reaktiven Gruppen auf der Faseroberfläche mit den evtl. auf ihr adsorbierten Stoffen, gegebenenfalls verschiedene Zwischenschichten, wie Haftvermittler, Faserschichten und/oder -beschichtungen, und die fasernahe Polymerschicht, die andere Eigenschaften hat, als die Festkörpereigenschaften des Polymers (in Abbildung 2.11 von oben nach unten) [5].

Meistens wird die polymerseitige Interphase in der Forschung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung und der Entwicklung von CFK als weitreichender, vielfältiger und komplexer angesehen, weil diese sich erst bei der Herstellung des CFK durch die Umschließung der C-

³CFK der Dichte $\rho_{CFK} \approx 1,5g/cm^3$ mit 50% Faservolumenanteil, deren zylindrischen C-Fasern den Durchmesser $d_{fib} \approx 7\mu m$ und die Dichte $\rho_{fib} \approx 1,8g/cm^3$ haben.

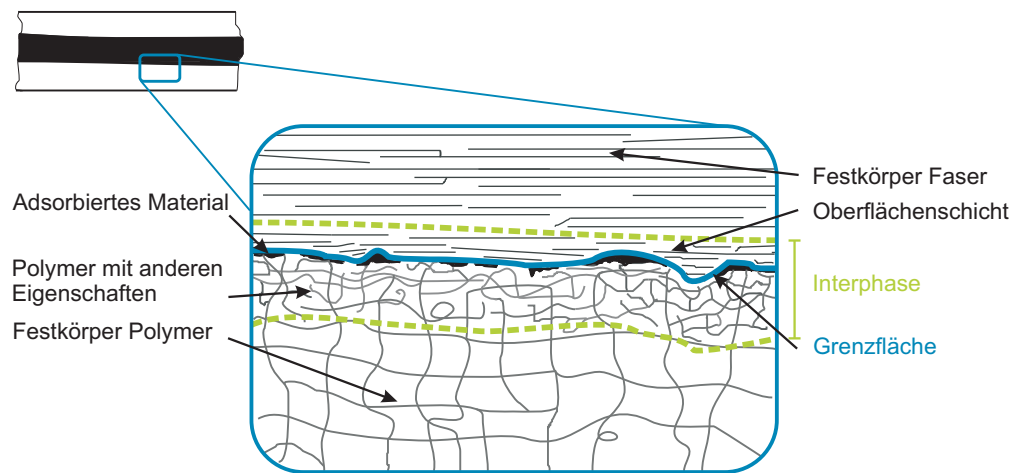


Abbildung 2.11: Schema einer Interphase in einem Faserverbundkunststoff (nach [46]).

Faser mit einem flüssigen und reaktiven Härter/Harz-Gemisch ausbildet [5, 7]. Die Ausbildung kann durch verschiedene Faktoren hervorgerufen werden, z.B. durch eine bevorzugte Adsorption einer Polymerkomponente auf der Faser Oberfläche, durch epoxidreiche Faserschichten oder durch die sterische Hinderung, die die Faser darstellt [10, 12, 126].

Die polymerseitige Interphase ist durch chemische und mechanische Eigenschaften geprägt, die sich graduell vom Polymer-Festkörper hin zur Grenzfläche ändern. Die Dicke der Interphase in FVK ist stark von den eingesetzten Materialien abhängig. In CFK liegt sie meistens in der Größenordnung einiger Nanometer, kann jedoch bis hin zu wenigen Mikrometern betragen [7, 126–128]. In einem CFK mit dem üblichen hohen Faservolumenanteil von über 50% können selbst dünne Interphasen einen bedeutenden Anteil des polymeren Materials einnehmen und sich somit auf die makroskopischen Eigenschaften des CFK auswirken.

2.4.1 Prüfmethode hinsichtlich Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung

Es gibt eine große Anzahl von Prüfmethode, die direkt oder indirekt Aufschluss über die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung geben. Der Schwerpunkt liegt bei zerstörenden, mechanischen Prüfungen. Einige Methoden haben sich wegen ihrer Zuverlässigkeit und der tendenziell einfachen Durchführung durchgesetzt. Zu unterscheiden sind Prüfmethode mit FVK-Laminaten als Prüfkörper und sogenannte Single-Fibre Prüfungen mit Single-Fibre (Einzelfaser-) Verbunden als Prüfkörper.

Das Prüfen eines FVK-Laminats hat den Vorteil, dass ein solcher Prüfkörper in Faservolumenanteil und Härtingsbedingungen ein reales Bauteil repräsentiert. Zu den drei populären Laminat-Prüfmethode gehören die „Short-Beam“-Scherprüfung, $(\pm 45)_s$ -Zugprüfung und die Iosipescu-Scherprüfung. Das Ziel der Prüfungen ist es, die Prüfkörper gewissen Scherkräften auszusetzen, die die Region zwischen Faser und Polymer beanspruchen und so Aussagen über den Level der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung zulassen. So wird bei der „Short-Beam“-Scherprüfung als Ergebnis eine Interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) erhalten [129, 130].

Der Spannungszustand beim Versagen des Laminats nach einer mechanischen Belastung entspricht jedoch nicht unbedingt dem Zustand bei lokalen Faser/Polymermatrix-Versagen, was

konkrete Aussagen zur Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung erschwert.

Zur Charakterisierung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung haben sich mikromechanische Single-Fibre Prüfmethoden durchgesetzt. Das sind Methoden, deren Prüfkörper nur eine einzelne Faser (z.T. auch Filament genannt) enthält und dementsprechend Single-Fibre Verbund genannt wird. Die Vorteile gegenüber den Laminat-Prüfmethode sind die minimierten Faser/Faser-Wechselwirkungen und der damit vereinfachte Spannungszustand bei mechanischer Belastung. Vorteilhaft sind auch die kleineren Prüfkörper, die einen geringen Materialaufwand erfordern [129, 131, 132].

Vier bekannte Single-Fibre Prüfmethoden sind in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt und im Folgenden näher beschrieben: a) der Single-Fibre Pull-Out Test, b) der Microbond Test, c) der Single-Fibre Push-In Test und d) der Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT).

Bei allen Single-Fibre Prüfmethoden werden Scherkräfte zwischen Faser und Polymermatrix induziert, die sich im Gegensatz zu den komplexen Spannungszuständen in einem Laminat stets auf die fasernahe Polymerregion und die Faser reduzieren und konzentrieren, wie es in Abbildung 2.12 farblich markiert wurde. Die kontrollierte, lokale Interphasen-Belastung führt dazu, dass sich die gemessenen Effekte auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung beziehen. Ziel dieser Prüfmethoden ist die Bestimmung einer Kenngröße, die die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung charakterisiert. Eine Möglichkeit stellt die Interphasen-Scherfestigkeit (Interfacial Shear Strength- IFSS) dar.

Weitere Single-Fibre Prüfvarianten sind dynamische, zyklisch belastende Versionen der oben genannten Methoden [133–135] oder druckbelastende Prüfungen wie der Broutman-Test [136] und der Outwater-Murphy-Test [137].

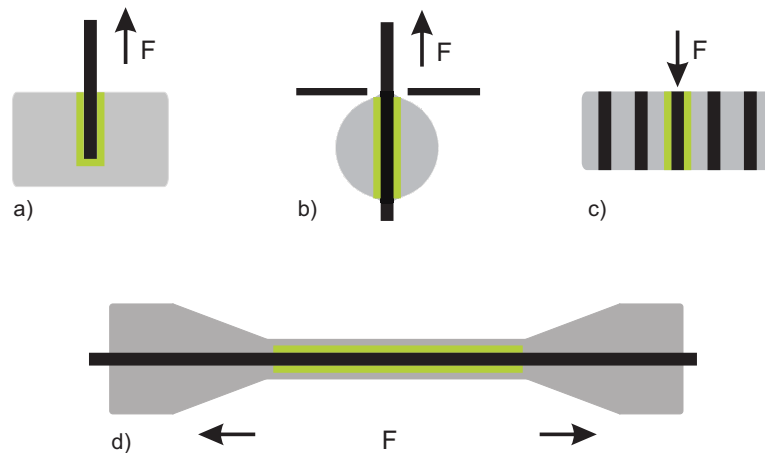


Abbildung 2.12: Single-Fibre Prüfmethoden zur Bestimmung der Interphasen-Scherfestigkeit zwischen Faser und Polymer: a) Single-Fibre Pull-Out Test, b) Microbond Test, c) Single-Fibre Push-In Test und d) Single-Fibre Fragmentation Test.

Der Pull-Out Test und der Microbond Test basieren auf dem gleichen Prüfprinzip und unterscheiden sich lediglich in der Probengeometrie. Ein einzelnes Faserende ist in einem Block bzw. eine durchgehende Faser in einem Tropfen Polymer etwa 50 bis 300 μm weit eingebettet. An einem freien Faserende wird eine wachsende Kraft angelegt, bis die Faser aus dem Polymer gezogen wird. Von Vorteil ist, dass eine direkte Kraft beim Ablösen der Faser vom Polymer

gemessen wird und, dass es keine Einschränkung der Faser/Polymermatrix-Kombination gibt. Von Nachteil ist die präzise Probenpräparation mit der zum Teil freiliegenden, gegenüber äußeren Einflüssen und Belastungen empfindlichen Faser. Eine Herausforderung stellen besonders C-Fasern dar, da diese sehr fein und sehr empfindlich gegenüber nicht-axialen Kräften sind. Neben diversen Einflüssen der Probengeometrie (z.B. Einbettungs-meniskus, unterschiedliche Tropfengrößen, Einfluss der Härtungstemperatur) spielen die Prüfapparatur und die Positionierung der empfindlichen Probe in ihr eine wichtige Rolle für die Reproduzierbarkeit und die Aussagekraft der Messungen [129, 138–141]. Die mikroskalige Probengröße beim Microbond Test ist zusätzlich nachteilig, denn bei heißgehärteten Polymeren können flüchtige Komponenten entweichen. Dann treten Änderungen in der Zusammensetzung auf, die sich bei dieser Größenordnung des Polymertropfens stark auswirken können, z.B. in einer unvollständigen Härtung [138].

Der Push-In Test (auch Nano/Mikro-Indentation Test genannt) hingegen basiert auf einer Druckbelastung einer in eine dünne Polymerscheibe eingebetteten Faser bis sie die Haftung zum Polymer verliert. Das Besondere an dieser Methode ist, dass nicht nur Single-Fibre Verbunde geeignet sind, sondern auch dünn präparierte Laminat-Scheiben, so dass mit nur einem Probenkörper viele Versuche durchgeführt werden können. Wie beim Pull-Out Test findet eine direkte Messung der Kraft statt, die zur Ablösung der Faser vom Polymer gebraucht wird. Von Nachteil ist die mechanische Probenpräparation der dünnen Scheiben, weil sie diverse Artefakte, z.B. Vorschädigungen, herbeiführen kann. Einige Faserarten (z.B. C-Fasern) eignen sich tendenziell weniger für die Druckbelastung, weil sie druckempfindlich sind und während der Prüfung spalten oder brechen können [129, 142].

Für den Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT) wird eine einzelne Faser komplett axial in ein Polymer mit knochenförmiger Geometrie eingebettet. Der gesamte Single-Fibre Verbund wird auf Zug belastet und es entstehen Scherkräfte zwischen dem Polymer und der Faser, die zur Fragmentierung der Faser im Polymer führt. Eine detaillierte Beschreibung zum Ablauf der Prüfung ist im folgenden Kapitel 2.4.2 gegeben. Die komplette Einbettung der empfindlichen Faser und damit das erleichterte Handling auch aufgrund der vergleichsweise großen Probengeometrie sei hier schon anzumerken.

Trotz der Vorteile der Single-Fibre Prüfungen gilt es, folgende relevante Aspekte zu bedenken. Zwar wird als Ergebnis der Prüfmethoden meist eine gemittelte Interphasen-Scherfestigkeit (IFSS) erhalten, dennoch gibt keine dieser Methoden exakt und eindeutig den physikalischen Zustand der Interphase wieder. Bei quantitativer Betrachtung beeinträchtigen die vereinfachten Modelle, die zur Auswertung dienen und den Spannungszustand zwischen Faser und Polymer während der Prüfung beschreiben, und die vereinfachte Datenverarbeitung die IFSS-Werte [132, 143–145].

Des Weiteren ist die für alle Single-Fibre Prüfmethoden gleich gewählte Bezeichnung „IFSS“ irreführend, denn die Prüfmethoden sind nicht direkt miteinander zu vergleichen und führen zum Teil zu stark voneinander abweichenden Ergebnissen [129, 132, 146]. Dies zeigten die von Pitkethly et al. vorgestellten Ergebnisse des laborübergreifenden Round Robin Tests zu allen vier hier vorgestellten Single-Fibre Prüfmethoden [147]. Grund dafür ist die in jeder Methode unterschiedliche Belastung der Faser/Polymermatrix-Grenzschicht. Auch bei einer gewählten Methode wird das Ergebnis durch experimentelle Bedingungen, wie die Wahl der Prüfapparatur, der Prüfbedingungen und der Probengeometrie beeinflusst und letztendlich bestimmt auch die Wahl der Datenreduktion sowie die Auswertungsmethode den exakten Ergebniswert [147, 148].

Bei Durchführung von Single-Fibre und Laminat Prüfmethode sind Korrelationen zwischen den Ergebnissen möglich, weil sie sich ergänzende und gegenseitig erklärende Informationen zur Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung liefern, wie bspw. Drzal et al. und Liu et al. anhand von Untersuchungen mit dem Short-beam Test und dem SFFT zeigten [139, 149].

2.4.2 Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)

Der Single-Fibre Fragmentation Test (Einzelfaser-Fragmentationstest, SFFT) ist, wie bereits erwähnt, eine mikromechanische Prüfmethode zur Evaluierung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung. Der SFFT ist besonders sinnvoll im Hinblick auf unidirektionale FVK-Lamine, denn er erfasst eine Kraftübertragung von der Polymermatrix zur Faser, wie sie auch in realen FVK anzutreffen ist. Des Weiteren stellt der SFFT die Situation in einem unidirektionalen Laminat während einer schrittweisen Schädigung bzw. des Versagens nach⁴: Nach ersten Schädigungen im Laminat werden bei weiterer Beanspruchung die bereits im Polymer gebrochenen Fasern wiederum beansprucht und es treten immer weitere Faserbrüche auf bis es letztendlich zum Versagen des Laminats kommt [9].

Die Idee des SFFT basiert auf den Untersuchungen von Kelly und Tyson, die bei Zugversuchen an Metall/Metall-Verbunden das Fragmentierungsverhalten von steifen Wolfram- bzw. Molybdän-Drähten in einer vergleichsweise duktilen Kupfer-Matrix beobachteten. Daraufhin stellten Kelly und Tyson ein erstes Modell zur Auswertung und Interpretation der Ergebnisse vor, welches bis heute ein gebräuchliches Werkzeug zur Auswertung des SFFT ist. Mit dem Modell wird eine gemittelte IFSS einer Faser/Polymermatrix-Kombination ermittelt (Kapitel 2.4.3) [150].

Der SFFT wurde besonders Ende der 80er und in den 90er Jahren durch die stark verbreitete Nutzung von FVK populär. Speziell neue Methoden der Faser-Oberflächenvorbehandlung und neuartige Polymersysteme konnten so auf ihre Wechselwirkung miteinander untersucht werden. Doch auch in den letzten Jahren findet der SFFT immer wieder Anwendung für die Prüfung verschiedener Faser/Polymermatrix-Kombinationen [40, 128, 151–158].

Das Prinzip und der Ablauf des SFFT sind in Abbildung 2.13 dargestellt und werden im Folgenden beschrieben.

Der Probenkörper einer knochenförmigen Geometrie hat axial eine einzelne Faser eingebettet. Der zu beobachtende Bereich ist die schmale Region zwischen den Schultern der SFFT-Probe und wird Gauge-Länge genannt (grün markiert in Abbildung 2.13).

In der Prüfung wird die SFFT-Probe kontinuierlich oder in inkrementellen Schritten unter Zugspannung gesetzt und damit gedehnt. Durch die Dehnung entstehen zwischen der steifen Faser und dem vergleichsweise duktilen Polymer Scherkräfte, die eine Spannung an der Faser bewirken und die den Annahmen des Kelly/Tyson-Ansatzes über die gesamte Faser in der Gauge-Länge konstant ist (Abb. 2.13 a)). Bei genügend hoch angelegter Spannung überschreiten die Scherkräfte an der Faser die Zugfestigkeit der eingebetteten Faser und es treten erste Brüche der Faser auf (Abbildung 2.13 b) links). Mit wiederum steigender Spannung schreitet die Fragmentierung der Faser fort und die Faser-Fragmente werden kürzer und kürzer, bis eine

⁴Vorausgesetzt die Bruchdehnung der Faser ϵ_{fib} ist niedriger als die des Polymers ϵ_M .

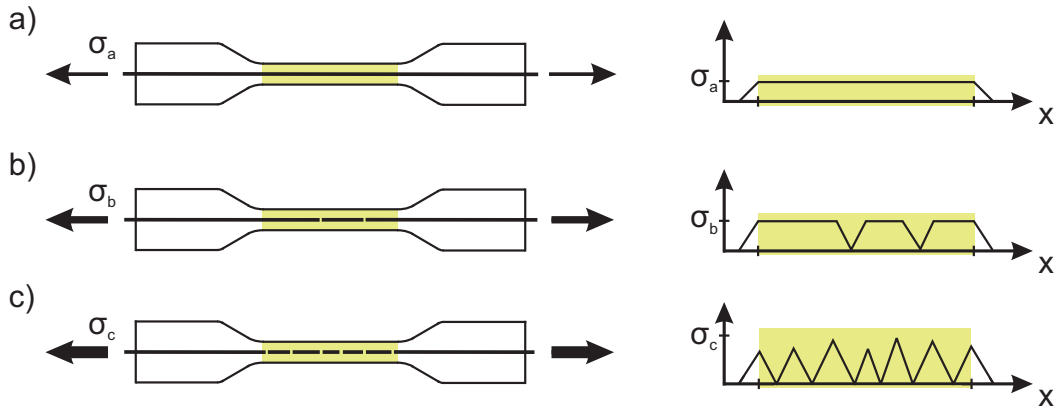


Abbildung 2.13: Das Prinzip des SFFT: Links: Fortschreitende Fragmentierung der C-Faser bei steigender Spannung σ der Probe ($\sigma_a < \sigma_b < \sigma_c$) bis zum Erreichen einer maximalen Fragmentanzahl (Sättigung). Rechts: Spannungsprofil der C-Faser während der drei dargestellten Stufen des SFFT (angelehnt an [54, 159]).

gewisse Länge von Fragmenten erreicht ist, die trotz weiterer Zugbelastung nicht mehr brechen (Abbildung 2.13 c)). Der Fragmentierungsprozess der Faser ist beendet. Dieser Zustand wird als Sättigung bezeichnet. Wird die SFFT-Probe weiterhin belastet, bricht sie abhängig von der Festigkeit des Polymers.

Die Fragmentierung bis zur Sättigung ist mit einer schematischen Zugspannungsverteilung in der Faser zu erklären. Zu Beginn des Fragmentierungsprozesses sind wenige, recht lange Faser-Fragmente vorhanden. In der Mitte der langen Fragmente ist die Spannung konstant, während in der Nähe eines Faserbruchs die Spannung an der Faser auf null fällt⁵ (Abbildung 2.13 b) rechts). Diese langen Fragmente brechen im Verlauf der Prüfung und werden bis zum Erreichen einer bestimmten Länge immer kürzer. Das schematische Spannungsprofil der in der Sättigung übrig gebliebenen Fragmente kann wie folgt beschrieben werden (Abbildung 2.13 c) rechts): Die Fragmente sind so kurz, dass bei der vorhandenen Zugbelastung der SFFT-Probe bzw. den eingeleiteten Scherkräfte ein Spannungsmaximum in der Mitte des Fragments erreicht ist. Dieses Spannungsmaximum liegt unter der Zugfestigkeit des Faserfragments (Abbildung 2.5) und kann daher auch bei wachsender Belastung nicht weiter brechen.

Das Fragmentierungsverhalten der Faser im Polymer unterliegt den Bruchcharakteristika der Faser und damit auch statistischen Schwankungen. Daher werden die Längen der Fragmente in der Sättigung des SFFT zu einer mittleren Fragmentlänge zusammengefasst. Die erreichte mittlere Fragmentlänge ist charakteristisch für die jeweilige Faser/Polymermatrix-Kombination und deren Wechselwirkung miteinander. Sie weist auf die Effizienz der Kraftübertragung zwischen Polymer und Faser hin und spiegelt die Stärke der Wechselwirkung wider. Vorausgesetzt alle Parameter (z.B. Faser, Polymer, Herstellungs- und Prüfbedingungen, Probengeometrie etc.) bleiben gleich, sind bei schwacher Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung die Fragmentlängen im Sättigungszustand länger als bei starker Wechselwirkung [146, 159].

Neben den erwähnten Vorteilen des SFFT ergibt die Vielzahl auftretender Fragmente eine große Datenmenge für die statistische Datenverarbeitung. Auch die Beobachtung des Versa-

⁵Dargestellt mit der Annahme eines linearen Spannungsabbaus.

gensmodus, auf den im Kapitel 2.4.4 eingegangen wird, stellt einen gegenüber den anderen Single-Fibre Methoden vorteilhaften Faktor dar.

Aus der Beschreibung des Prinzips des SFFT ergibt sich eine besonders wichtige, weil bei Nutzung des Kelly/Tyson-Ansatzes limitierende Bedingung: Die Bruchdehnung der Polymermatrix muss gegenüber derjenigen der Faser viel höher sein, so dass die Fragmentierung der Faser die Sättigung erreicht, ohne dass das Polymer der SFFT-Probe versagt. Als Faustregel zur Sicherstellung der erfolgreichen Durchführung gilt, dass die Bruchdehnung des Polymers dreimal größer als die der Faser sein sollte [129, 160]. Experimentelle Schwachpunkte des SFFT sind die zeitintensive Probenpräparation und die systematische Durchführung der Prüfung.

Als umfassende Literatur zur Einführung in mikromechanische Prüfungen eignen sich das Review über die Single-Fibre Prüfmethode von Herrera-Franco und Drzal [129], das Review über den SFFT von Tripathi und Jones [144] und der von Rich et al. vorgestellte, laborübergreifend durchgeführte Round Robin Test für den SFFT [146, 161]. Detaillierte Beschreibungen und vorgeschlagene Anweisungen zur Probengeometrie und -herstellung, Versuchsaufbau und -durchführung und zur Auswertung sind ebenfalls in den Veröffentlichungen von Lodeiro [132] und von Feih [160] zu finden.

Variationen des SFFT sind z.B. die Multi-Fibre Prüfung [162, 163], der coaxiale Single-Fibre Fragmentation Test [164, 165] oder die in situ-Bestimmung der Faser-Zugfestigkeit [166]. Interessanterweise kann das Prinzip der Fragmentierung, als eine Abwandlung des SFFT, Anwendung bei der Prüfung der Haftung von Beschichtungen (z.B. anorganische Schichten auf Polymersubstraten) finden [167, 168].

2.4.3 Modelle zur Auswertung des SFFT

Für die Auswertung des SFFT wird ein Modell benötigt, dass die mittlere Fragmentlänge, wenn der Durchmesser der Faser konstant ist, bzw. das Aspekt-Verhältnis (Fragmentlänge zu Faserdurchmesser) bei stark variierendem Faserdurchmesser mit einer charakteristischen Eigenschaft der Grenzfläche bzw. der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung korreliert. In der Literatur sind verschiedene Herangehensweisen für eine solche Korrelation zu finden, wie in einigen Reviews vorgestellt wird [129, 143, 144]. Eine solche charakteristische Eigenschaft stellt die bereits erwähnte IFSS dar.

Eine präzise Auswertung des SFFT ist kompliziert, weil komplexe Spannungszustände vorherrschen, diverse Versagensmodi auftreten und weitere Aspekte, wie Reibung, Debonding, Interphasen-Eigenschaften relevant sind. Es wurden diverse Modelle aufgestellt und erweitert, wobei entweder die Anwendbarkeit zur experimentellen Evaluierung oder die möglichst genaue Beschreibung der konkreten Bruch- oder Spannungssituation zielführend war [144, 145].

Ein Modell ist jedoch stets ein beschränktes Abbild der Wirklichkeit. Grundsätzlich hängen die aus dem SFFT erhaltenen IFSS-Werte stark von den Annahmen ab, die für das jeweilige Modell getroffen werden [169]. Sie dienen mehr der Möglichkeit zum Vergleich und zum Ranking der untersuchten Faser/Polymermatrix-Kombinationen nach deren Effizienz der Kraftübertragung, als zur Beschreibung der tatsächlichen physikalischen Gegebenheiten [9].

Ein einfaches Modell, vorgestellt von Kelly und Tyson, findet am häufigsten Anwendung und ermittelt die IFSS einer brüchigen Faser in einer duktilen (Polymer-)Matrix [150]. Im

2 Grundlagen zu Kohlenstofffasern in einer Polymermatrix

Modell wird angenommen, dass es eine „ideale“ Haftung zwischen Faser und Polymermatrix gibt und dass sich die Faser elastisch und die Polymermatrix plastisch verformt. Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung dieses Modells ist das Erreichen der maximalen Fragmentierung der Faser. Dann gilt die Annahme des konstanten IFSS-Werts über die Länge der kurzen Fragmentlänge [143, 150, 170].

Die IFSS wird über die kritische Fragmentlänge l_c ermittelt, die mit der statistisch ermittelten mittleren Fragmentlänge \bar{l} zusammenhängt. l_c ist definiert als das längste Fragment in einer geprüften SFFT-Probe, welches im Sättigungszustand vorhanden ist, also nicht mehr brechen kann [143, 150]. Dabei ist l_c an sich eine echte Interphasen-Eigenschaft für die jeweilige Faser/Polymermatrix-Kombination. Jedoch entspricht l_c nicht der gemessenen mittleren Fragmentlänge \bar{l} und der tatsächliche, reale Zusammenhang ist bisher nicht bekannt [143]. Im Idealfall sind die Fragmentlängen im Experiment zwischen l_c und $l_c/2$ symmetrisch gleich verteilt, weil Fragmente, die größer als l_c sind, während der Prüfung mindestens noch einmal brechen. Aus dieser Überlegung ergibt sich die einfache, von Oshawa vorgeschlagene Beziehung [171]:

$$\bar{l} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{l_c}{2} + l_c \right) = \frac{3}{4} l_c \quad (2.9)$$

\bar{l} wiederum kann einerseits aus dem Quotienten der Gauge-Länge und der Fragmentanzahl oder andererseits aus dem Mittelwert der Längen aller einzeln vermessener Fragmente gewonnen werden.

Im Kelly/Tyson-Modell stehen IFSS (τ_{IFSS}) und l_c in folgender Beziehung zueinander [150]:

$$\tau_{IFSS} = \frac{d_{fib} \times \sigma_{fib}(l_c)}{2l_c} \quad (2.10)$$

mit d_{fib} = Durchmesser der Faser und $\sigma_{fib}(l_c)$ = Zugfestigkeit der Faser der Länge l_c .

Der Wert der Zugfestigkeit einer einzelnen Faser ist „naturgemäß“ längenabhängig, besonders bei mikroskaligen Längen (Kapitel 2.2.4). Eine experimentelle Bestimmung der Zugfestigkeit $\sigma_{fib}(l_c)$ mit der relevanten Prüflänge, also in der Größenordnung von l_c , ist problematisch, weil häufig $l_c < 1mm$ ist. Daher wird $\sigma_{fib}(l_c)$ in der Regel aus dem Festigkeitswert einer experimentellen Prüfung bei einer durchführbaren, größeren Prüflänge mit folgender Gleichung 2.11 extrapoliert [160]. Die Gleichung basiert auf der Weibull-Verteilung der Faser-Zugfestigkeit unter Einbeziehung der Längenabhängigkeit (Gleichung 2.2):

$$\sigma_{fib}(l_c) = \sigma_0(L_0) \times \left(\frac{L_0}{l_c} \right)^{\frac{1}{m_W}} \quad (2.11)$$

mit L_0 = Prüflänge der Fasern bei der Einzelfaser-Zugprüfung und den Weibull-Parametern der Faser: $\sigma_0(L_0)$ = charakteristische Zugfestigkeit und m_W = Weibull-Modul.

In der Literatur sind weitere Variationen bzw. Modifikationen zu finden, die sich oft auf den Zusammenhang zwischen l_c und \bar{l} beziehen und weiterhin die Abhängigkeit $\tau \propto 1/l_c$ von Kelly und Tyson nutzen (z.B. von Drzal et al. [54] oder Netravali et. al. bzw. Henstenburg und Phoenix [159, 172]).

Die Anwendbarkeit des Kelly/Tyson-Modells ist in der Literatur umstritten [143]. Einige generelle Gründe sind bereits in Kapitel 2.4.1 genannt, z.B. dass der reale Spannungszustand der Faser, besonders um einen (Multi-)Faserbruch, sehr komplex ist und noch nicht beschrieben werden kann. Das Kelly/Tyson-Modell stellt ein besonders einfaches Modell dar. Es nimmt eine bei Sättigung über die gesamte Fragmentlänge konstante IFSS an, welche einer gemittelten IFSS entspricht. Im Modell werden keine Debonding-Effekte berücksichtigt, weil eine „ideale“ Haftung zwischen Faser und Polymer vorausgesetzt wird. Ebenso werden keine Eigenschaften des Polymers direkt in die Gleichung miteinbezogen, außer der Basis-Annahme der rein plastischen Verformung des Polymers. Als eine Möglichkeit dies bei Nutzung des Kelly/Tyson-Modells zu umgehen, haben Tripathi et al. eine Normierung der IFSS-Werte innerhalb einer Mess-Reihe durch Einbeziehen der Schubfließspannung des Polymers vorgeschlagen [165].

Die Eigenschaften der Polymermatrix, z.B. der E-Modul, werden die Kraftübertragung vom Polymer zur Faser beeinflussen und sollten berücksichtigt werden, gerade bei Untersuchungen unterschiedlicher Polymere oder hydrothermischer Effekte. Hier kann der Ansatz der sogenannten „shear-lag“-Theorie von Cox helfen. Dieser Ansatz beschreibt die lokalen Spannungs- und die IFSS-Verteilungen in einer endlichen Faser, also einem Fragment, in einer zylindrischen Matrix bei einer axialen Zugspannung/Dehnung [143, 173]. In dem Modell wird unter anderem davon ausgegangen, dass eine „ideale“ Bindung zwischen Faser und Polymermatrix besteht und dass sich beide Materialien elastisch verhalten.

Nach dem Cox-Modell entwickelt sich folgende Beschreibung des Spannungszustands (Abbildung 2.14): In einem belasteten Faser-Fragment ist die Zugspannung an den Fragmentenden null und erreicht in der Mitte des Fragments eine bestimmte endliche Spannung. Die IFSS hingegen hat endliche Maximal-Werte (dargestellt als Betrag $|\tau_{IFSS}|$) jeweils an den Enden des Fragments, während in der Mitte des Fragments keine Scherkräfte wirken [173].

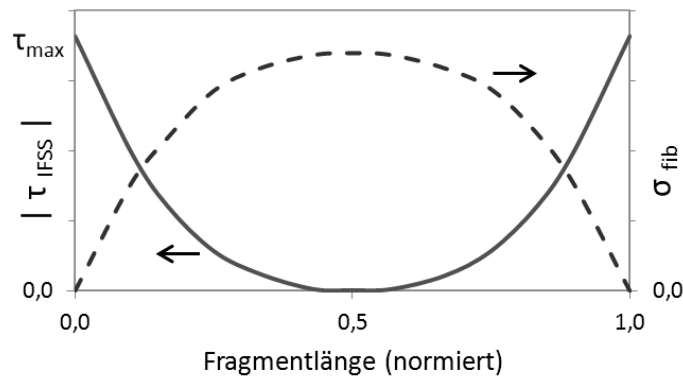


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung eines Spannungsprofils in einem Faser-Fragment der Länge l_c (nach dem Cox-Modell): axiale Zugspannung σ (gestrichene Linie) und der Betrag der Interphasen-Scherfestigkeit $|\tau_{IFSS}|$ (durchgezogene Linie) (angelehnt an [143]).

2 Grundlagen zu Kohlenstofffasern in einer Polymermatrix

In die Betrachtung der Spannungssituation einer belasteten, endlichen Faser (Fragment) nach dem Cox-Modell fließen Parameter wie die E-Moduli der Faser und des Polymers, der Radius der relevanten, zylindrischen Polymermatrix und die Poissonzahl des Polymers ein. Aufgrund seiner Annahmen bietet auch dieses Modell keine vollständige Darstellung der realen Spannungssituation und eignet sich wieder nur für eine qualitative Betrachtung, bei Einbeziehung der E-Moduli der Faser und des Polymers [174]. In der Literatur sind viele Vorschläge zur Modifizierung bzw. Erweiterung des Cox-Modells zu finden [129, 143, 145, 175]. So leiteten Galiotis et al. und Asloun et al. eine interessante Beziehung zwischen der kritischen Fragmentlänge l_c und den E-Moduli der Faser und des Polymers her [174, 176]:

$$l_c \approx d_{fib} \times \left[\frac{(1 + \nu_M) \times E_{fib}}{E_M} \times \ln\left(\frac{r_M}{r_{fib}}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

mit d_{fib} bzw. r_{fib} = Durchmesser bzw. Radius der Faser, r_M = Radius der zylindrischen Polymermatrix um die Faser, E_{fib} bzw. E_M = E-Modul der Faser bzw. Polymermatrix und ν_M = Poissonzahl der Polymermatrix.

Der Durchmesser der Faser, die E-Moduli der Faser bzw. Polymermatrix und auch die Poissonzahl der Polymermatrix lassen sich experimentell bestimmen. Den Überlegungen von Cox nach, entspricht der Radius der zylindrischen Polymermatrix r_M dem Anteil der Polymermatrix, der aufgrund der Belastung und der Anwesenheit der Faser von der Scherung beeinflusst ist. Eine experimentelle Bestimmung von r_M ist mit bekannten Methoden nicht möglich. Wegen des hohen Faservolumenanteils gilt r_M in einem unidirektionalen Laminat als der mittlere Abstand zwischen den Fasern. Entsprechend diesen Überlegungen wird r_M im Single-Fibre Prüfkörper häufig mit der halbe Probendicke gleichgesetzt [176, 177].

Gleichung 2.12 kann in Gleichung 2.13 umgeschrieben werden, weil in einem FVK, insbesondere CFK, die Fasern typischerweise einen viel höheren E-Modul als das Polymer haben ($E_{fib} \gg E_M$). Des Weiteren lässt sich der Term mit den Materialeigenschaften r_{fib} , r_M , ν_M zu einem Faktor k zusammenfassen, weil dieser, selbst bei stark variierenden Parameter-Werten, nur geringe Veränderungen ausweist. Das bedeutet, dass der Term in der Praxis für viele verschiedene Faser/Polymermatrix-Kombinationen als konstant angenommen werden kann [176].

$$l_c \approx d_{fib} \times \left[(1 + \nu_M) \times \ln\frac{r_M}{r_{fib}} \right]^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{E_{fib}}{E_M} \right)^{\frac{1}{2}} \approx d_{fib} \times k_{ideal} \times \left(\frac{E_{fib}}{E_M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

mit k_{ideal} = idealer, theoretischer Proportionalitätsfaktor.

Die Gleichung 2.13 sagt aus, dass l_c proportional zur Quadratwurzel des Verhältnisses der E-Moduli von Faser zu Polymer ist [174, 176]. Diese Korrelation gilt wenn E_{fib} sehr viel größer als E_M ist ($E_{fib}/E_M > 20$). Teremonia beobachtete mit Hilfe der Finite-Element-Methode, dass für $E_{fib}/E_M < 20$ die lineare Beziehung $l_c \propto E_{fib}/E_M$ geeigneter ist [178, 179].

Der Proportionalitätsfaktor ist k_{ideal} . Eine Berechnung von k , alleine durch Einsetzen einer Bandbreite möglicher Werte für Faser und Polymer, ergibt Werte zwischen $k_{ideal} = 2$ und 3 (d.h. $\nu_M \approx 0,3$ bis $0,5$ und $r_M/r_{fib} \approx 30$ bis 400) [176]. Asloun et al. beobachteten durch Einsetzen experimentell bestimmter l_c - und E-Moduli-Werte diverser Faser/Polymer-

Kombinationen aus mehreren Publikationen zwar generell die Proportionalität zwischen l_c und $(E_{fib}/E_M)^{0,5}$, jedoch mit einem viel höheren Proportionalitätsfaktor als erwartet. Die Ursache der experimentell größeren Proportionalitätsfaktor wird der dem Cox-Modell zugrundeliegenden Annahme der „idealen“ Faser/Polymermatrix-Haftung zu gesprochen, die in realen Verbunden nicht gegeben ist und somit im Experiment höhere l_c -Werte ergibt. Als Folge muss der Proportionalitätsfaktor in Gleichung 2.13 höherer sein als im idealen Fall. Als Lösung führten Asloun et. al einen zusätzlichen Faktor in die Gleichung 2.13 ein, dessen physikalische Bedeutung jedoch nicht näher definiert wird [176]. Demnach können viele Faktoren das Proportionalitätsverhältnis beeinflussen. Daher wurde die obere Gleichung 2.13 für experimentelle Arbeiten mit einer allgemeinen Konstante vereinfacht, die keine konkrete Definition hat. Dieser Zusammenhang zwischen der kritischen Fragmentlänge und den elastischen Eigenschaften der Polymermatrix und der C-Faser findet sich auch in anderen Varianten der „shear-lag“-Modellen trotz verschiedener Annahmen wieder [144, 164, 180]:

$$l_c \approx K \times d_{fib} \times \left(\frac{E_{fib}}{E_M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

mit K = konstanter Proportionalitätsfaktor.

2.4.4 Versagensmodi beim SFFT

Im SFFT gibt es die Möglichkeit die Versagensart zwischen Faser und Polymer zu beobachten. Dies ist eine große Stärke des SFFT gegenüber den anderen Single-Fibre Prüfmethoden. Zusätzlich sind die Charakteristika der Kraftübertragung und die Versagensmodi im SFFT denen in einem unidirektionalen, auf Zug beanspruchten FVK-Laminat ähnlich [129, 132]. Das Versagen eines Laminats, ebenso wie der Fragmentierungsprozess der Faser während des SFFT, ist von den Eigenschaften der Faser, des Polymers und der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung beeinflusst.

Folgende Arten des Versagens können im Single-Fibre Verbund auftreten [46, 132]:

1) Abhängig von der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung:

- Bei schwacher Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung (niedrige IFSS) bewirkt ein Faserbruch an dieser Stelle eine Ablösung (Debonding) der Faser vom Polymer. Die Debonding-Region wächst mit steigender Dehnung der SFFT-Probe. Im Extremfall, bei besonders schwacher Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung kann Debonding auch ohne Faserbruch auftauchen.
- Dagegen tritt bei starker Wechselwirkung, initiiert durch den Faserbruch, ein Riss im Polymer um den Faserbruch auf. Ein Debonding der Faser von der Polymermatrix entsteht in der Regel nicht.
- Mittelstarke Wechselwirkungen verursachen nach dem Faserbruch ein Versagen (Riss) entlang der Grenzfläche (sog. interfacial crack), die mit steigender Dehnung ebenfalls fortschreiten.

2) Abhängig von der Polymermatrix:

- Eine brüchige Polymermatrix führt meistens zu einem Totalversagen, d.h. einem Entzweibrechen der Probe. Entweder das Polymer bricht aufgrund erreichter Bruchdeh-

2 Grundlagen zu Kohlenstofffasern in einer Polymermatrix

nung, z.T. auch schon vor Beginn des Fragmentierungsprozesses, oder ein Faserbruch initiiert das Totalversagen durch die freigesetzte Energie von der Faser aus.

- Bei einem duktilen Polymer kann die Schubfließspannung an der Faser/Polymermatrix-Grenzfläche überschritten werden. Das fasernahe Polymer „fließt“ an der Faser entlang.

Werden diese Versagensmodi auf ein geschädigtes FVK-Laminat interpretiert, so treten bei schwacher Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung Delaminationen zwischen den einzelnen unidirektionalen Schichten oder innerhalb einer solchen auf. Die Scherfestigkeit des Laminats ist gering und durch die entstandenen Mikro-Risse haben Medien, wie z.B. Wasser, Zugang zum Inneren des Materials. Eine besonders starke Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung führt zum Fortschreiten eines Risses durch das gesamte Laminat relativ unabhängig von den Fasern und ihrer Auslegung.

Im Idealfall ist ein gewisser Grad an Verbundfestigkeit und Delaminationsvermögen wünschenswert. Bei einer mechanischen Belastung des Laminats wird die eingeleitete Energie von den Fasern aufgenommen ohne stark ausgeprägtes Debonding oder Polymerrisse. Die Schädigung entsteht eher entlang einer der zahlreichen Faser/Polymermatrix-Grenzflächen und schreitet mit wachsender bzw. wiederholter Belastung fort. So hält das Laminat gewissen Beanspruchungen statt ohne schlagartig zu versagen [181].

Der gesamte Fragmentierungsprozess und auch die Versagensmodi können kontinuierlich während des SFFT beobachtet werden. Die Detektion von Faserbrüchen erfolgt- wie auch in dieser Arbeit- optisch mit einem Mikroskop unter Verwendung von polarisiertem Licht. Die Voraussetzung dafür ist die Verwendung einer ausreichend transparenten Polymermatrix, so dass die Faser und ihre Bruchstellen mit dem Mikroskop erkennbar sind.

Nichtkristalline Polymere können als optisch isotrop betrachtet werden, wenn sie keiner Belastung ausgesetzt sind. Unter Spannung kann ein Polymer optisch anisotrope Eigenschaften erhalten. Diese treten in der Region um einen Faserbruch im SFFT auf und daraus resultieren die spannungsinduzierten Doppelbrechungsmuster, die visuell detektiert werden können. So kann die Anzahl der Faserbrüche bestimmt werden.

Alternativ kann der Fragmentierungsprozess mit Hilfe der Raman-Spektroskopie oder über Schallemission beobachtet werden [182–184]. Letztere Methode ist auch für un- bzw. wenig durchsichtige Polymere geeignet.

Anhand der Spannungsdoppelbrechungsmuster um einen Faserbruch kann zusätzlich eine Aussage über die aufgetretenen Versagensmodi getroffen werden, die zuvor beschrieben wurden [46, 47, 129, 132, 139, 185].

In Abbildung 2.15 sind schematisch drei spannungsinduzierte Doppelbrechungsmuster dargestellt, wie sie abhängig von der Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung um einen Faserbruch entstehen [46, 132]:

Ein wenig intensives, schmales Muster repräsentiert ein Debonding zwischen Faser und Polymer bei schwacher Wechselwirkung (Abbildung 2.15 a)). Debonding kann auch ohne Faserbruch auftreten. Ist das fasernahe Polymer gar nicht mehr in Wechselwirkung mit der Faser (z.B. durch komplette Ablösung ohne Reibspannungen), ist kein spannungsinduziertes Muster sichtbar [185, 186]. Das Muster in Abbildung 2.15 b) ist intensiv und lässt auf einen Riss in der Interphase bzw. entlang der Grenzfläche schließen und entspricht einer mittelstarken Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung. Es tritt auf, wenn die Interphasen-Scherfestigkeit ähnlich der Schubfließspannung des Polymers ist [46]. Ein intensives, sehr breites Muster na-

he am Faserbruch, häufig von einem Riss im Polymer begleitet, spricht für eine sehr gute Faser/Polymermatrix-Haftung (Abbildung 2.15 c)). Aus der Form der auftretenden Matrixbrüche können wiederum Abschätzungen über das fasernahe Polymer, z.B. hinsichtlich des E-Moduls, getroffen werden [187, 188].

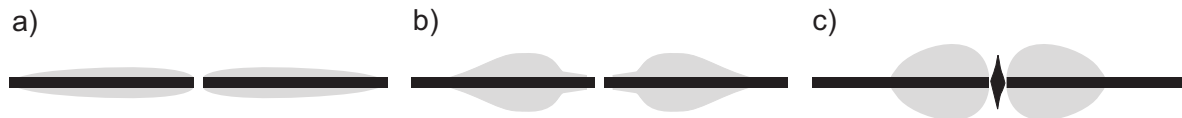


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung spannungsinduzierter Doppelbrechungsmuster um einen Faserbruch bei verschiedenen starken Faser/Polymermatrix-Wechselwirkungen: a) schwach: wenig intensives schmales spannungsinduziertes Muster begleitet mit stark ausgeprägtem Debonding, b) mittelstark: intensives Spannungsdoppelbrechungsmuster, Riss entlang der Grenzfläche bzw. in der Interphase und c) stark: intensives spannungsinduziertes Muster mit Riss im Polymer (angelehnt an [132]).

2.4.5 Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in der Literatur

Single-Fibre Prüfmethode werden angewendet, wenn die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Faser und Polymer im CFK im Fokus steht. Als Ergebnis für die Evaluierung steht entweder die für die jeweilige Prüfung spezifische Messgröße, z.B. beim SFFT die Fragmentlänge, oder die mit Hilfe eines für jeden Test spezifischen Modells ermittelte IFSS.

Ein direkter Vergleich der IFSS-Werte zwischen verschiedenen Literaturstellen ist nicht möglich, wenn die Probenherstellung, die Prüfmethode und -bedingungen nicht übereinstimmen [132, 147]. Dies zeigten Pitkethly et al. in dem laborübergreifenden Round Robin Test, bei dem jeder Labor-Partei die gleichen Ausgangsmaterialien zur Verfügung gestellt wurden, die Probenherstellung, Prüfmethode und -durchführung der mikromechanischen Tests in der Verantwortung des jeweiligen Labors lag. Innerhalb eines Labors waren Ergebnisse konsistent mit akzeptablen Abweichungen. Laborübergreifend wiesen die Ergebnisse gleiche Trends auf. Die Ergebnisse für eine Faser/Polymermatrix-Kombination ließen sich jedoch nicht laborübergreifend zusammenfassen, ohne sehr große Abweichungen zu akzeptieren, denn die Arbeitsweise im jeweiligen Labor beeinflusst die absoluten IFSS-Werte [147].

Generell hat die unbehandelte Oberfläche der C-Faser keine gute Haftung zu einem Polymer [8]. Daher werden die Single-Fibre Prüfmethode häufig genutzt, um Oberflächenmodifizierungen der Faser hinsichtlich der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung zu charakterisieren und ein generelles Verständnis über ihren Einfluss zu gewinnen. Sie werden auch bei Fragen zur Eignung von Faser-Beschichtungen angewendet. Mögliche Faser-Beschichtungen stellen diverse Arten von Schichten bzw. andere polymeraffine Stoffe dar [47, 164, 189]. Auch Kohlenstoffnanoröhrchen aufgedampft oder nasschemisch als Schicht auf C-Fasern aufgetragen, werden seit einigen Jahren breit untersucht, um die Haftung zwischen C-Faser und Epoxid-Polymer zu verbessern [151, 156, 157, 190, 191].

Im trockenen Zustand der Proben erhöht sich die IFSS meistens in der Reihenfolge von unbeschichteten, reinen C-Fasern über unbeschichtete, oberflächenbehandelte C-Fasern bis hin zu oberflächenmodifizierten, Epoxid-Polymer beschichteten C-Fasern [47].

2 Grundlagen zu Kohlenstofffasern in einer Polymermatrix

Das Einbringen von polaren, meistens sauerstoffhaltigen Gruppen durch bspw. thermische oder plasmatechnische Oxidation führt zur Erhöhung der IFSS [40, 192–194]. Es wurde zum Teil auch eine Abhängigkeit des IFSS-Werts von der Menge der sauerstoffhaltigen Gruppen festgestellt [37, 46]. Im Gegensatz dazu konnte Drzal zeigen, dass die funktionellen Gruppen nicht unbedingt ausschlaggebend für die verbesserte Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung sind. Nachdem die sauerstoffhaltigen Gruppen auf frisch oberflächenoxidierten C-Fasern reduziert wurden, wurden nur geringfügig niedrigere IFSS-Werte gemessen. Demnach lässt sich die mit erhöhtem Funktionalisierungsgrad der C-Faser höhere IFSS eher darauf zurückführen, dass schwach angebundene, defektreiche Oberflächenschichten von der C-Faser durch die Modifizierung entfernt wurden und eine heile, gut strukturierte Faseroberfläche (Oberflächenmorphologie) hinterließen [46, 139]. Auch eine alleinige Erhöhung der Oberflächenrauheit führt zur stärkeren Faser/Polymermatrix-Haftung. Abhängig von der Oberflächenvorbehandlungsart und -dauer kann auch der Festkörper der C-Faser beeinträchtigt und beschädigt werden, was ungewollt zu einer reduzierten Zugfestigkeit der Faser führen kann [37, 195].

Hydrothermische Auswirkungen auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in einem CFK ist mit Single-Fibre Prüfmethode dagegen weniger häufig untersucht [4, 16, 128].

Es ist bekannt, dass die Faser/Polymermatrix-Haftung in CFK empfindlich auf die Anwesenheit von Wassermolekülen reagiert und in verminderten mechanischen Eigenschaften resultiert [1, 2, 123, 152]. Dabei wird u.a. postuliert, dass die Wassermoleküle in einem CFK bevorzugt entlang der Faser im fasernahen Polymer transportiert werden [196–198]. Das bedeutet allerdings, dass lange bevor ein CFK komplett wassergesättigt ist, Wassermoleküle im Material in der Nähe der Faser vorliegen können. Die Wasser-Diffusion wird zusätzlich durch (sub-)Mikro-Hohlräume an der Faser/Polymermatrix-Grenzfläche unterstützt, die aufgrund einer unvollständigen Benetzung der Fasern vorliegen und insbesondere in CFK mit sehr hohem Faservolumenanteil auftreten können.

In wassergesättigten Single-Fibre Verbunden ist die Schwächung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung gut mit dem SFFT zu beobachten. Vorteilhaft gegenüber den anderen Prüfmethode ist, dass die Faser komplett eingebettet ist und der relevante Faser/Polymermatrix-Bereich nicht dem direkten Kontakt mit dem Wasser ausgesetzt ist.

SFFT mit wassergesättigten Single-Fibre Verbunden aus C-Fasern und Epoxid-Polymeren führen mindestens zu geringfügig größeren Fragmentlängen [132], meistens jedoch zu deutlich längeren Fragmenten im Vergleich zu der gleichen, aber trockenen C-Faser/Polymermatrix-Kombination. Die längeren Fragmente deuten auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen Faser und Polymer und ergeben nach dem Kelly/Tyson-Modell niedrigere IFSS-Werte. Es wurden Reduzierungen der IFSS von 20 bis zu 70% publiziert [4, 16, 197, 199]. Zum Teil wird zusätzlich ein ausgeprägtes Debonding zwischen Faser und Polymer und eine Änderung im Versagensmodus beobachtet [16, 197].

Im Gegensatz zu wassergesättigten Single-Fibre Verbunden mit C-Fasern, ist bei der Verwendung von Glas-Fasern nicht nur eine Schwächung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung, sondern simultan auch eine Degradierung der Glas-Faser zu erwarten [197, 200–202].

3 Experimentelles

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Materialien und im Detail die Herstellung der Epoxid-Polymere vorgestellt. Die Experimente und die verwendeten Prüfmethoden werden im Kapitel 3.2 beschrieben. Hier wird besonders auf die erarbeitete Durchführung und die Analytik des Single-Fibre Fragmentation Tests eingegangen.

3.1 Verwendete Materialien

3.1.1 Kohlenstofffasern

Die verwendeten Kohlenstofffasern (C-Fasern) sind eine Musterprobe der Firma SGL Carbon mit der Bezeichnung Sigrafil C30 50k UNS. Sie sind PAN-basierte Endlos-Fasern. Der C-Faserstrang (Roving) besteht aus 50000 Einzelfasern (50k), auch Filamente genannt. Die Fasern sind unbeschichtet (engl. *unsized*). Den Herstellerangaben nach sind die C-Fasern hochfest und hochsteif (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Angaben aus dem Datenblatt des Herstellers SGL zu Sigrafil C30 50k C-Fasern [203].

	Dichte [g/cm ³]	Durchmesser [μm]	Zugfestigkeit [GPa]	E-Modul [GPa]	Bruchdehnung [%]
Sigrafil C30	1,8	7,0	4,0	240	1,7

3.1.2 Epoxidharz und Härter

Das Polymersystem ist ein aminisch gehärtetes, zweikomponentiges Epoxid-Polymer (2K-EP), das nur aus den Hauptkomponenten Epoxidharz und Härter besteht. In dieser Arbeit wurde auf ein kommerzielles Polymersystem verzichtet, weil diese häufig mehrkomponentig sind, z.T. mit ungenauen Mengenangaben und nicht genannten Komponenten. Mit dem Modellsystem ist die Zusammensetzung des Polymers bekannt und einstellbar. Des Weiteren lässt sich mit diesem einfachen Epoxid-Polymer eine schematische Vorstellung des Polymernetzwerks entwickeln (Kapitel 1.3).

Das verwendete Epoxidharz (EP) ist das technische Araldite GY250 von Huntsman. Es ist ein monomerenreiches Epoxidharz auf Basis des Diglycidylethers des Bisphenol A (Abbildung 3.1 links). Das Monomer, reiner Bisphenol-A-Diglycidylether ($DGEBA_0$) mit $n = 0$, hat die Molmasse $M_{DGEBA_0} = 340 \text{ g/mol}$ und das Epoxid-Äquivalent $EEW_{DGEBA_0} = 170 \text{ g/molEpoxid}$.

Reale, monomerenreiche DGEBA-basierte Epoxidharze haben neben dem Monomer ($n=0$) einen Anteil an DGEBA-Oligomeren ($n = 1, 2, \dots$). Der mittlere Polymerisationsgrad \bar{n} gibt

3 Experimentelles

den Mittelwert der Anzahl der Wiederholungseinheiten im Epoxidharz wieder. Die Molmasse der Wiederholungseinheit in einem Oligomer beträgt $M_{\text{Wiederholungseinheit}} = 284 \text{ g/mol}$. Das Epoxid-Äquivalent des Araldit GY250 beträgt $EEW_{EP} = 186 \pm 4 \text{ g/mol Epoxid}$ [204]. Daraus lassen sich die mittlere Molmasse \bar{M}_{EP} und der mittlere Polymerisationsgrad des Epoxidharzes \bar{n} wie folgt errechnen [205].

$$\bar{M}_{EP} = EEW_{EP} \times f_{EP} \quad \bar{n} = \frac{\bar{M}_{EP} - M_{DGEBA_0}}{M_{\text{Wiederholungseinheit}}} \quad (3.1)$$

Die mittlere Molmasse des verwendeten Epoxidharzes ist $\bar{M}_{EP} = 374 \text{ g/mol}$ der Polymerisationsgrad beträgt $\bar{n} = 0,12$. Ein Molekül (sowohl Monomer als auch Oligomer) hat zwei Epoxid-Gruppen (Funktionalität $f_{EP} = 2$).

Das nicht gehärtete Epoxidharz ist eine klare, dickflüssige Masse mit niedrigem Dampfdruck (bei $20^\circ\text{C} \leq 0,01 \text{ Pa}$). Die Dichte beträgt $\rho_{EP} = 1,16 \text{ g/cm}^3$ [204].

Die Härter-Komponente ist das zyклоaliphatische Isophorondiamin. Die IUPAC-Bezeichnung ist 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin. Das Isophorondiamin von Sigma Aldrich steht als cis/trans-Gemisch zur Verfügung (CAS-Nr.: 2855-13-2, Produkt-Nr.:118184). Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird Isophorondiamin mit IPDA abgekürzt¹.

IPDA ist ein dünnflüssiges, farbloses und ätzendes Amin mit der Dichte $\rho_{IPDA} = 0,92 \text{ g/cm}^3$, dem Dampfdruck (bei 20°C) von 20 Pa und einem pH-Wert von 11,5. Die Molmasse beträgt $M_{IPDA} = 170,3 \text{ g/mol}$ [206, 207].

Ein IPDA-Molekül hat mit seinen zwei verschiedenen primären Amin-Gruppen vier verschiedene reaktive NH-Gruppen, die mit dem Epoxidharz reagieren können (Funktionalität $f_{Amin} = 4$) (Abbildung 3.1 rechts). Aus dem Quotienten der Molmasse und der Funktionalität ergibt sich das Amin-Äquivalent (HA) von $42,6 \text{ g/mol}$.

Das zyклоaliphatische Amin wurde aufgrund seiner hohen Funktionalität und Reaktivität gewählt, denn dadurch ließen sich verschiedene Polymer-Konstellationen herstellen. Mit der vierfachen Funktionalität fungiert es als Netzwerkknoten im Polymernetzwerk und macht eine Variation des Amin/EP-Verhältnisses interessant. Im Vergleich zu aromatischen Aminen ist IPDA viel reaktiver und reagiert auch schon bei Raumtemperatur mit Epoxidharzen, was eine Variation des Härungsgrades über die Härungstemperatur leicht ermöglicht.

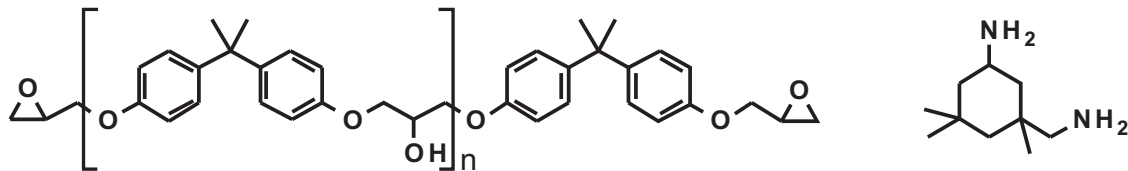


Abbildung 3.1: Strukturformeln eines DGEBA-Monomers ($n = 0$) bzw. eines Oligomers des DGEBA ($n > 0$) (links) und eines IPDA-Moleküls (rechts).

¹IPD ist ebenfalls eine gebräuchliche Abkürzung.

3.1.3 EP-Polymere

Alle in dieser Arbeit hergestellten IPDA/EP-Polymere werden als EP-Polymer bezeichnet. Wie in der Zielsetzung dargelegt, wurden in dieser Arbeit verschiedene EP-Polymere untersucht, die sich im Amin/EP-Gruppen-Verhältnis (oder IPDA/EP-Mischungsverhältnis) und der Härtungstemperatur unterscheiden, wobei stets nur einer dieser Parameter variiert wurde. Beide Parameter sind über ein zentrales EP-Polymer verknüpft, das in dieser Arbeit das Referenz-EP-Polymer darstellt. Es entspricht dem EP-Polymer, welches stöchiometrisch ausgeglichen (Amin/EP-Verhältnis = 1.0) ist und bei 140°C 60 Minuten gehärtet wird.

Insgesamt wurden in dieser Arbeit zehn EP-Polymere hergestellt; fünf EP-Polymere mit variierender Zusammensetzung (bei gleicher Härtungstemperatur) und sechs EP-Polymere mit unterschiedlichen Härtungstemperaturen (bei gleichem Amin/EP-Verhältnis).

In der folgenden Abbildung 3.2 sind die Rezepturen und Härtungsbedingungen der in der vorliegenden Arbeit verwendeten EP-Polymere im Überblick vorgestellt.

		Härtungstemperatur Härtungsdauer →					
		RT (22°C) 4 Wochen	60°C 24h	100°C 1h	140°C 1h	160°C 1h	140/190°C 1h/6h
Amin / EP-Verhältnis ↓	0.8/1.0				X		
	1.0/1.0	X	X	X	X	X	X
	1.2/1.0				X		
	1.5/1.0				X		
	2.0/1.0				X		

Abbildung 3.2: Zusammenfassung aller verwendeten EP-Polymer-Konstellationen.

Zur Herstellung der EP-Polymere wurden beide Komponenten in der benötigten Ansatzmenge eingewogen und im Thinky Mixer in zwei aufeinanderfolgenden Programmschritten (a): 10sec bei 1000 Umdrehungen pro Minute/ 2min bei 1000 Umdrehungen pro Minute und 100mbar und b): 1min bei 2000 Umdrehungen pro Minute und 10mbar) gemischt. Die flüssigen, reaktiven IPDA/EP-Mischungen wurden zügig weiterverarbeitet. Dafür wurden die Mischungen vorsichtig in Silikonformen gegossen und im Ofen gehärtet.

Die Einwaagen für die Zusammensetzung der EP-Polymere wurden aufgrund des EEW des Epoxidharzes und des Amin-Äquivalents des IPDA berechnet. Es wurden Amin/EP-Verhältnisse zwischen 0.8 und 2.0 ausgewählt, die eine Stunde bei 140°C gehärtet wurden (Tabelle 3.2).

Das stöchiometrisch ausgeglichene EP-Polymer (Amin/EP-Verhältnis = 1) wurde bei verschiedenen Temperaturen, nämlich Raumtemperatur (RT, 22°C), 60°C, 100°C, 140°C, 160°C und 190°C gehärtet. Die Dauer der Härtung wurde bei gegebener Härtungstemperatur unterschiedlich gewählt; bei 60°C betrug sie 24 Stunden, bei 100°C, 140°C und 160°C betrug sie jeweils 60 Minuten. Die Temperatur-Bezeichnung „190°C“ entspricht einer zweistufigen Härtung: Die Proben härteten zuerst eine Stunde bei 140°C und wurden dann ohne Abkühlung

3 Experimentelles

sechs weitere Stunden bei 190°C geheizt. Die RT-gehärteten EP-Polymere härteten 4 bis 5 Wochen im Labor aus (Abbildung 3.2).

Tabelle 3.2: Einwaagen von EP und IPDA der verwendeten IPDA/EP-Mischungsverhältnisse am Beispiel eines 10g Ansatzes.

Amin/EP-Verhältnis	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0
m(EP) [g]	8,48	8,16	7,87	7,41	6,87
m(IPDA) [g]	1,52	1,84	2,13	2,59	3,13

Zur Härtung allgemein gilt: Die zu härtenden Proben wurden bei Raumtemperatur in einen programmierbaren Ofen gestellt. Die Dauer des Aufheizens wurde so gewählt, dass im Mittel die Heizgeschwindigkeit $2K/min$ betrug. Nach Ablauf der programmierten Härtingszeit bei der eingestellten maximalen Temperatur schaltete sich der Ofen ab. Die Proben kühlten im geschlossenen Ofen auf Raumtemperatur ab. So wurde eine langsame und reproduzierbare Abkühlung gewährleistet, so dass Temperaturgradienten in den Proben, die durch schnelle Abkühlung entstehen und Spannungen erzeugen könnten, weitgehend vermieden werden.

Nomenklatur der EP-Polymere: Um die verschiedenen EP-Polymere im Laufe dieser Arbeit möglichst kurz, aber wiedererkennbar zu bezeichnen, wird folgendes Schema verwendet:

- EP_XX(Amin/EP-Verhältnis)_YY(Härtungstemperatur)

Zuerst wird das Amin/EP-Verhältnis (0.8, 1.0, 1.2, 1.5 bzw. 2.0) dann die Härtungstemperatur (RT, 60, 100, 140, 160 bzw. 190) notiert. Demnach wird das Referenz-EP-Polymer mit einem Amin/EP-Verhältnis von 1.0 und der Härtungstemperatur von 140°C als EP_1.0_140 bezeichnet.

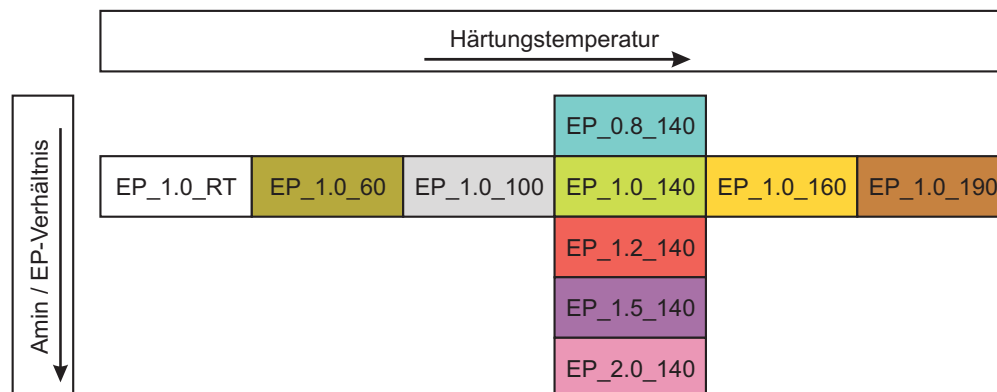


Abbildung 3.3: Nomenklatur und farbliche Kodierung der EP-Polymere (Vgl. mit Abbildung 3.2).

Die Silikon-Formen wurden aus dem zweikomponentigen ELASTOSIL® RT 622 A/B der Firma Wacker Silicones gefertigt. Die Komponenten A (weiß) und B (rot) wurden in 9 zu 1 Massenteilen eingewogen und manuell bis zur homogenen Färbung der Mischung gerührt. Die Härtung erfolgte bei ca. 60°C für mindestens eine Stunde. Vor der ersten Nutzung wurden die Silikonformen jeweils für mindestens 3 Stunden bei 160°C geheizt, um flüchtige Komponenten auszuheizen. Die Mulde der Silikonform entsprach der jeweils benötigten Probengeometrie, so dass eine Nachbearbeitung im Sinne der Geometrie nicht mehr notwendig war.

3.2 Experimente und Prüfmethode

3.2.1 Wasser-Absorptionsexperimente

Die EP-Polymere wurden in Wasser bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert, so dass die Wasser-Aufnahme und die -Diffusion bestimmt werden konnten. Die Durchführung erfolgte angelehnt an die Norm DIN EN ISO 62 „Kunststoffe - Bestimmung der Wasser-Aufnahme“ [208].

Die Auslagerungen erfolgten in reinem Wasser (HPLC-Qualität von Sigma Aldrich) in dicht verschließbaren HD-PE Boxen. Pro Probe wurden 200 bis 300mL Wasser verwendet. Die Auslagerungen fanden im Labor bei Raumtemperatur (22°C) und im Ofen bei 55°C bzw. 80°C statt.

Für die Bestimmung der Wasseraufnahme in die EP-Polymere wurden Proben der Größe $30 \times 30 \times 2\text{mm}^3$ hergestellt. Unebenheiten der Oberfläche und kleine Defekte, wie z.B. Luftbläschen, auf der Oberfläche wurden mit Sandpapier (320er bis 800er Körnung) entfernt. Die Proben wurden vor und nach der Auslagerung bezüglich ihrer Masse und ihrer Maße charakterisiert. Während der Auslagerung wurden sie regelmäßig aus dem Wasser entnommen, mit fusselfreien Zellulose-Tüchern trocken getupft, gewogen, vermessen und danach direkt wieder ins Wasser getaucht.

Über die Masse jeder einzelnen Probe wurde die prozentual aufgenommene Wassermenge zum Zeitpunkt t und bei der Auslagerungstemperatur $xx^\circ\text{C}$ ($m_{exp,xx}$) wie folgt bestimmt:

$$m_{exp,xx} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (3.2)$$

mit m_t = Masse der Probe zum Zeitpunkt t ; m_0 = Masse der Probe zu Beginn des Experiments (Zeitpunkt $t = 0$).

Nach dem gleichen Prinzip verlief die Bestimmung der Quellung der EP-Polymere über die Längenänderung $\Delta l_{exp,55}$ der quadratischen Proben bei der 55°C Auslagerung.

Zusätzlich wurden auch andere Probengeometrien ausgelagert, um weitere Messungen, wie DMA-Messungen, Zugprüfungen und SFFT, an wassergesättigten EP-Polymeren durchzuführen. Die Proben in dieser Arbeit wurden entweder allgemein als „wassergesättigt“ bezeichnet oder spezifisch für ein EP-Polymer mit der Auslagerungstemperatur („RT“, „55“ bzw. „80“) als Anhang an die Nomenklatur-Bezeichnung markiert (z.B. „EP_XX_YY_55“).

Die Auswertung der Absorptionsexperimente erfolgte nach dem Fick'schen Gesetz (Kapitel 2.3.5). Dafür wurden die Daten der Wasser-Aufnahme jeder einzelnen Probe $m_{exp,xx}$ gegen

3 Experimentelles

die Dauer der Auslagerung, als $(Zeit)^{0,5}/0,5d_{Probe}$, aufgetragen. Mithilfe der Software Origin wurden die Daten einem nichtlinearen Fit unterzogen: Für kurze Auslagerungszeiten ergab sich mit Gleichung 2.6 der Diffusionskoeffizient D_{xx} ; für lange Auslagerungszeiten (im wassergesättigten Zustand) mit Gleichung 2.7 die maximale Wasser-Absorption M^∞ der EP-Polymere.

Für die Ermittlung der Aktivierungsenergie E_a der Wasser-Diffusion (Gleichung 2.8) wurden die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten als $\ln(D_{xx})$ gegen die Auslagerungstemperatur $xx^\circ\text{C}$ (als $1/T[K^{-1}]$) aufgetragen. Aus der Steigung der Regressionsgeraden wurde E_a für das jeweilige EP-Polymer ermittelt (R = allgemeine Gaskonstante):

$$E_a = -(Steigung) \times R \quad (3.3)$$

Für die Rücktrocknung wurden wassergesättigte Proben der 55°C -Auslagerung ebenfalls bei 55°C im Ofen bis zur Massenkonstanz getrocknet. Diese rückgetrockneten Proben wurden mit dem Zusatz „redry“ gekennzeichnet, z.B. EP_1.0_140_redry.

3.2.2 Thermoanalytische Messmethoden

Mit thermoanalytischen Messmethoden wurden folgende Größen der EP-Polymere gemessen:

- Die Reaktionsenthalpie ΔH_{Rkt} und die Restreaktionsenthalpie ΔH_{Rest} wurden mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) am Instrument 2920 MDSC V2.6A von TA Instruments gemessen. Zur Bestimmung der ΔH_{Rkt} wurden frisch angesetzte IPDA/EP-Mischungen sofort zur Messung gebracht. Die Probenmenge betrug 2,5 bis 5,0mg. Es wurde im Temperaturbereich von RT bis 300°C mit einer Heizgeschwindigkeit von $10\text{K}/\text{min}$ gemessen. Für die Bestimmung von ΔH_{Rest} wurden gehärtete EP-Polymere (ca. 10 bis 20mg) mit einer Heizgeschwindigkeit von $10\text{K}/\text{min}$ im Temperaturbereich von RT bis 300°C geprüft.

- Die Glasübergangstemperatur T_g der gehärteten EP-Polymere wurde mit der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) Messungen (am Instrument 2980 DMA von TA Instruments) bestimmt. Für die DMA-Messung wurden längliche, rechteckige Proben der Maße $50 \times 10 \times 2\text{mm}^3$ hergestellt. Die Proben wurden nach der Härtung plan geschliffen. Vor der Messung wurde die Probenlänge auf ca. 20mm gekürzt und die genauen Maße bestimmt. Die Messungen wurden mit einer Heizgeschwindigkeit von $2\text{K}/\text{min}$ und einer Frequenz von 1Hz im Temperaturbereich von RT bis 200°C durchgeführt. Gemessen wurden Speichermodul und Verlustmodul. Aus dem Verhältnis Verlustmodul zu Speichermodul wird der Verlustfaktor $\tan\delta$ gebildet. Die vorgestellten T_g -Werte der EP-Polymere wurden hauptsächlich aus der Speichermodul-Kurve bestimmt.

- Wenn sich ein EP-Polymer für die DMA-Messung nicht eignete, wurde die T_g über eine DSC-Messung mit einer Heizgeschwindigkeit von $10\text{K}/\text{min}$ im Temperaturbereich von RT bis 300°C ermittelt.

Die wassergesättigten EP-Polymere wurden erst direkt vor der Messung aus dem Wasser genommen. Die Auswertung dieser Messmethoden erfolgte mit der Software Universal Analysis 2000 von TA Instruments.

- Der Schermodul der EP-Polymere im entropieelastischen Zustand $G_{rub}(T_g + 45\text{K})$ wurde aus Torsionsschwingungsmessungen am ARES-Instrument mit einer Heizgeschwindigkeit von $2\text{K}/\text{min}$ und einer Frequenz von 1Hz im Temperaturbereich von RT bis 200°C durchgeführt.

Die Probenmaße betrugen $40 \times 10 \times 2\text{mm}^3$. Für die Auswertung wurde die Software TA Orchestrator genutzt.

- Zur Ermittlung des linearen, thermischen Ausdehnungskoeffizient α_{lin} wurden Thermisch Mechanischen Analyse (TMA) Messungen am Instrument TMA202cell der Firma Netsch durchgeführt. Der Probenkörper ($6 \times 6 \times 8\text{mm}^3$) wurde im Temperaturbereich von 0 bis 100°C und einer Heizgeschwindigkeit von $2\text{K}/\text{min}$ auf seine Längenänderung untersucht. Die TMA-Messung wurde drei Mal hintereinander wiederholt. Bei der graphischen Darstellung der Längenänderung $\Delta l/l_0$ gegen die Temperatur wurde α_{lin} aus der Steigung des Graphen im Temperatur-Intervall von 30 bis 40°C ermittelt. Für eine gültige Messung mussten die α_{lin} -Werte aus dem zweiten und dritten Durchlauf übereinstimmen.

3.2.3 Zugprüfungen

Für die Zugversuche der EP-Polymere wurden Knochenproben in Silikonformen hergestellt. Die Probengeometrie ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Vor der Prüfung wurden die Proben beidseitig plan geschliffen. Die Probendicke der trockenen Proben betrug $d = 1,5$ bis $3,0\text{mm}$. Für eine gleichmäßige Wasser-Absorption betrug die Probendicke der Proben für die Wasser-Auslagerung bei 55°C $d = 1,8$ bis $2,0\text{mm}$. Sie wurden im wassergesättigten Zustand bzw. bei EP-Polymeren, die keine Wasser-Sättigung nach endlicher Zeit erreichten, nach 8 bis 10 Wochen Lagerung geprüft und erst kurz vor der Messung aus dem Wasser genommen. Die Proben wurden bei Raumtemperatur an einer Zugprüfmaschine des Typen ZWICK-1465 in Anlehnung an die DIN EN ISO 527 geprüft [209]. Vor der Zugprüfung wurden die Breite und die Dicke jeder Probe an drei Stellen der Gauge-Länge gemessen, automatisch in der internen Software gespeichert und zur Querschnittsflächenberechnung genutzt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug $1\text{mm}/\text{min}$.

Nach der Prüfung wurden die Bruchflächen beider Probenstücke betrachtet. Nur Proben mit Bruchstellen im Gauge-Bereich wurden berücksichtigt. Proben, die aufgrund offensichtlicher Defekte z.B. Lufteinschlüsse gebrochen waren, wurden verworfen.

Die Ergebnisse sind gemittelte Werte aus mindestens sechs gültigen Messungen.

Für die Messung der Poissonzahl wurden zusätzlich größere Knochenproben mit den Maßen Gesamtlänge $l = 150\text{mm}$, Breite der Gauge-Länge $b = 10\text{mm}$ und Probendicke $d = 4\text{mm}$ benutzt, weil die Messeinheit zur Ermittlung der Querkontraktionszahl diese größere Probenbreite für zuverlässige Messwerte benötigte. Die Prüfbedingungen wurden beibehalten.

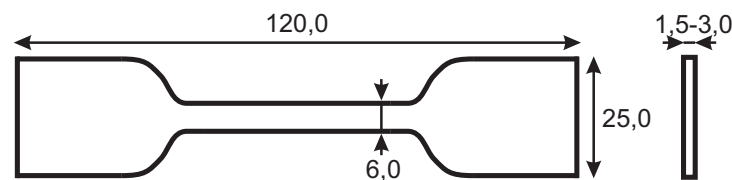


Abbildung 3.4: Probengeometrie für die Zugprüfung der EP-Polymere (Bemaßung in [mm]).

Die **Einzelfaser-Zugprüfungen der C-Faser** wurden am Faserinstitut FIBRE in Bremen an der Zugprüfmaschine DiaStron100 durchgeführt.

Vor der Prüfung wurde der C-Faserstrang, aus dem die einzelnen C-Fasern für die Zugprüfung entnommen wurden, durch zweitägige Lagerung im Prüflabor an die Laborbedingungen ($T =$

3 Experimentelles

21°C und 65%r.F.) konditioniert. Diese Konditionen wurden über die gesamte Prüfungszeit konstant gehalten.

Die C-Fasern wurden in einer speziellen Schiene mit je 15 Proben präpariert. Einzelne C-Fasern wurden aus dem Strang entnommen und vorsichtig senkrecht zur Länge der Schiene in zwei sich gegenüberliegende Kunststoffhalterungen positioniert und an jeweils zwei Stellen pro Seite mit einem Tropfen UV-härtendem Klebstoff fixiert und gehärtet. Durch die Breite der Schiene wurde die Prüflänge L_0 einheitlich auf 32mm festgelegt.

Die Einzelfaser-Zugprüfung wurde mit Hilfe eines Autosamplers automatisiert durchgeführt. Zu Beginn einer Prüfung wurde eine Einzelfaser-Zugprobe mit einem Roboterarm an den beiden Kunststoffhalterungen der Schiene entnommen und in Prüfungsposition gebracht. Vor der Prüfung wurde die Querschnittsfläche der C-Faser an einer Position mit einem Laser über eine 360°-Drehung der Probe bestimmt. Aus der Querschnittsfläche wurde auch der Faserdurchmesser d_{fib} ermittelt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 0,033mm/s (entspricht ca. 2mm/min). Es wurden $N = 124$ gültige Einzelfaser-Zugprüfungen gezählt².

Zur Bestimmung der Weibull-Parameter m_W und σ_0 der Zugfestigkeit und des E-Moduls der C-Fasern wurde folgende Vorschrift angewendet (erklärt am Beispiel der Zugfestigkeit): Jedem Festigkeitswert σ einer Einzelfaser-Zugprüfung wurde jeweils eine Überlebenswahrscheinlichkeit $P_{survive}$ zugeordnet. Dafür wurden die Messwerte der Festigkeit σ nach steigendem Wert aufgelistet und mit $i = 1$ bis N nummeriert ($N =$ Gesamtanzahl der Prüfungen). Die Überlebenswahrscheinlichkeit $P_{survive}(i)$ wurde nach folgender Gleichung bestimmt:

$$P_{survive}(i) = 1 - \left[\frac{i - 0,3}{N + 0,4} \right] \quad (3.4)$$

Die Auswertung erfolgte graphisch. Dafür wurde die Weibull-Verteilung der Faser-Festigkeit (Gleichung 2.2) doppellogarithmisch aufgetragen, um sie in eine lineare Funktion zu überführen:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{P_s(i)} \right) \right] = \ln \left(\frac{\sigma(i)}{\sigma_0} \right)_W^m = m_W \times \ln \sigma(i) - m_W \times \ln \sigma_0 \quad (3.5)$$

Die Überlebenswahrscheinlichkeit wurde in Form von $-\ln(\ln(1/P_s(i)))$ gegen die Festigkeit als $\ln \sigma(i)$ entsprechend der Gleichung 3.5 aufgetragen. Eine Regressionsgerade $y = ax + b$ wurde dem Graphen angepasst. Der Weibull-Modul wurde aus der Steigung $a = -m_W$ und die charakteristische Festigkeit σ_0 (der Skalenparameter) aus dem y-Achsenabschnitt b über $\sigma_0 = \exp(b/m_W)$ gewonnen [52].

²Anmerkung: Solche Auswertungen erfolgen graphisch. Daher gilt, je mehr Messwerte vorhanden sind, desto höher fällt der Vertrauensbereich aus. Für eine akkurate Bestimmung der Festigkeit muss die Anzahl der Messwerte N hoch sein muss ($N \gg 30$), nicht selten werden über 100 Messwerte genutzt, um vertrauenswürdige Weibull-Parameter zu erhalten [53].

3.2.4 Single-Fibre Fragmentation Test

Die **SFFT-Proben** sind Single-Fibre Verbunde (genannt CF/EP-Polymere) aus der C-Faser und den EP-Polymeren. In die knochenförmige Probe der Länge 75mm war axial über die gesamte Länge eine einzelne C-Faser eingebettet. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Probengeometrie ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Der grün markierte Bereich kennzeichnet die Gauge-Länge, d.h. den während des SFFT zu beobachtenden Bereich und die relevante Länge der C-Faser.

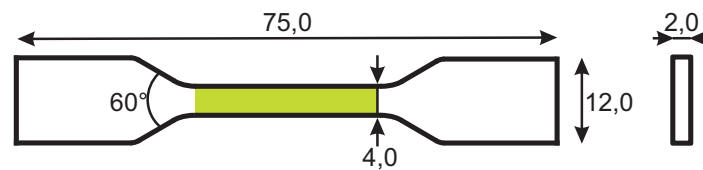


Abbildung 3.5: Geometrie der SFFT-Proben (Bemäßung in [mm]).

Die Herstellung der SFFT-Proben erfolgte ebenfalls in Silikonformen, die zusätzlich zur Mulde für die Probe kleine Mulden an den beiden Schulterenden zum Einlegen der C-Faser hatten (Abbildung 3.6). Eine einzelne C-Faser wurde aus dem Strang entnommen und mittig auf einen Papierrahmen, dessen Aussparung wenig größer als die Außenmaße der Silikonform war, gespannt und mit Haftklebstoffband (Tesa-Film) fixiert. Der Rahmen wurde vorsichtig über die Silikonform positioniert, so dass die C-Faser längs und möglichst mittig in der Mulde lag. Schließlich hing der Papierrahmen an der C-Faser in der Schwebe. Die frisch angesetzten IPDA/EP-Mischungen wurden vorsichtig in die Form gegossen und anschließend im Ofen gehärtet.

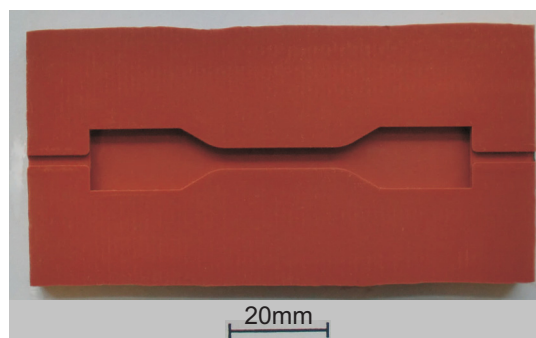


Abbildung 3.6: Silikonform mit seitlichen Mulden zur Herstellung der SFFT-Proben.

Nach der Härtung wurde jede SFFT-Probe visuell kontrolliert. Die Proben wurden verworfen, wenn sie Luftblasen, Verunreinigungen (mehrere Fasern, Faserbruchstücke, Staub) oder schon vorhandene Faserbrüche bzw. -defekte enthielten. Geprüft wurden nur SFFT-Proben mit intakter, vollständig eingebetteter und entlang der Gauge-Länge sichtbarer C-Faser. Diese SFFT-Proben wurden von der Unterseite auf unter 2mm Probendicke planparallel geschliffen und poliert (Sandpapierkörnung von 320 bis 4000) bis sie wieder durchsichtig waren. Gegebenenfalls wurde die Oberseite ebenfalls geschliffen und anschließend poliert.

3 Experimentelles

Die Nomenklatur der CF/EP-Polymere erweiterte sich um „_CF“, z.B. EP_1.0_140_CF. Einige SFFT-Proben wurden bis zur Sättigung in Wasser bei 55°C im Ofen ausgelagert und dann z.T. wieder rückgetrocknet. Die Auslagerung in Wasser und die Rücktrocknung erfolgte unter gleichen Bedingungen, wie es in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde.

Die Prüfapparatur für den SFFT wurde im Rahmen der Arbeit aufgebaut und besteht aus einem Präzisionsspindelschraubstock Arnold MB2 125 der Firma Fresmak (Spanien). Zum Messaufbau gehören neben der Prüfapparatur (Schraubstock) ein mobiles digitales Mikroskop (VHX-500) der Firma Keyence und ein stabiler Aluminiumrahmen (der Firma Item Hamburg) mit dem befestigten Mikroskop-Kopf mit dem Linsensystem (Abbildung 3.7). Mit Hilfe des Aluminiumrahmens wird der Mikroskop-Kopf manuell in drei Dimensionen bewegt, wobei die Bewegung entlang der Gauge-Länge der SFFT-Probe besonders präzise und leichtgängig ist.

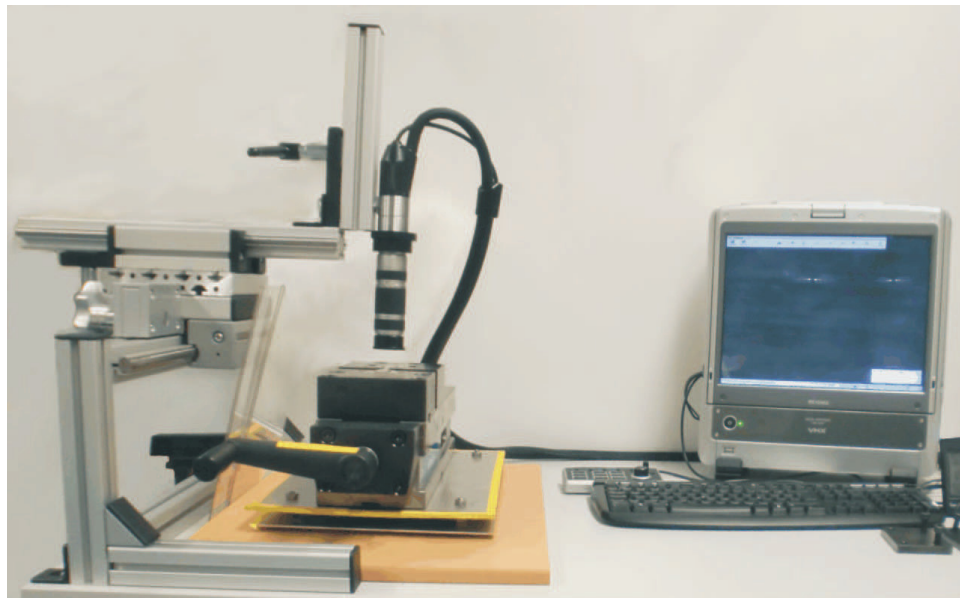


Abbildung 3.7: Aufgebaute Prüfapparatur des SFFT: Links befindet sich der Präzisionsspindelschraubstock mit Kurbel, darüber der Aluminiumrahmen mit mobilem Mikroskop-Kopf und rechts ist die Computereinheit des Mikroskops.

Der Schraubstock hat eine unbewegliche und eine bewegliche Haltebacke, die mit Hilfe einer Kurbel entlang der Achse um 1mm pro Kurbeldrehung bewegt wurde (Abbildung 3.8 links). Die Backen haben Mulden mit Einsatzstücken (Inlets) zum passgenauen Einlegen der SFFT-Proben, die speziell auf die entwickelte Geometrie abgestimmt wurden. Bei Dehnung wird die SFFT-Probe beidseitig an den Schrägen der Schulterpartien durch das Inlet festgehalten (Abbildung 3.8 rechts). Zur Fixierung der Probe werden die Schulterpartien der SFFT-Proben mit jeweils einer Platte abgedeckt. Diese undurchsichtigen Platten dienen zusätzlich zur visuellen Abgrenzung der Gauge-Länge.

Zur Beobachtung der Prüfung wurde die Mikroskoplinse mit einem Polarisationsfilter verwendet. Mit einem schwarzen Hintergrund unter der SFFT-Probe und eingestelltem Polarisationsfilter war die C-Faser in der SFFT-Probe zu Beginn der Prüfung kaum zu erkennen, jedoch wurden die auftretenden Faserbrüche aufgrund der entstehenden Spannungsdoppelbrechungs-

muster umso deutlicher.

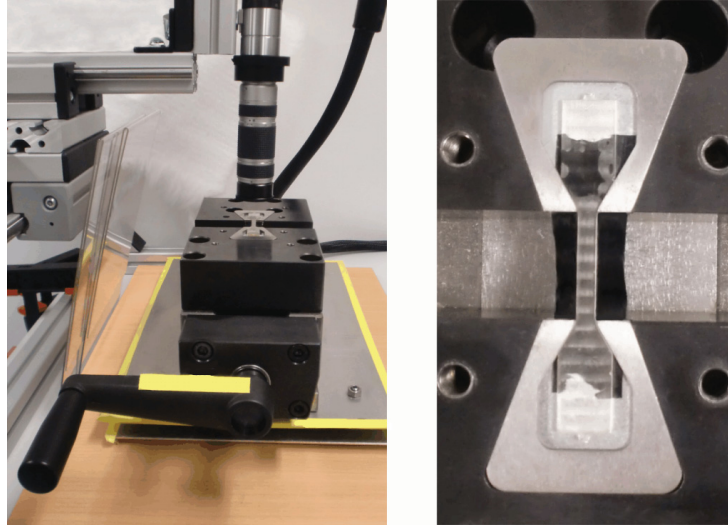


Abbildung 3.8: Links: Präzisionsspindelschraubstock mit Probe. Rechts: Aufsicht auf die SFFT-Probe in der Halterung mit Inlets.

Für die Durchführung des SFFT wurde zur Sicherung der Reproduzierbarkeit der Messungen eine Prüfvorschrift aufgestellt, welche folgende Schritte beinhaltet:

Mit einem Folienstift wurden zwei bis drei Markierungen der Länge 500 bis $1500\mu m$ fasernah auf die Probenoberfläche entlang der Gauge-Länge aufgebracht. Diese dienen als Messstreifen zur Ermittlung der Dehnung der SFFT-Probe während des SFFT. Die SFFT-Probe wurde bündig in die Halterung eingesetzt. Der Abstand der Backen voneinander wurde mit einer Mikrometerschraube gemessen und entsprach der Gauge-Länge der SFFT-Probe. Zum Abschluss der Vorbereitungen wurden die Längen der Markierungen mit dem Mikroskop (interne Software) vermessen und notiert.

Die Durchführung des SFFT verlief zyklisch in zwei Schritten: einer Dehnungs- und einer Ruhephase. In der Dehnungsphase wurde die Kurbel des Schraubstocks langsam und gleichmäßig innerhalb von 40 Sekunden um 72° bzw. eine $\frac{1}{5}$ -Drehung manuell gedreht. Die Ruhephase betrug 300 Sekunden und wurde, in dieser Reihenfolge, zur Messung der Länge der Markierungen und zum Erfassen der Anzahl der Faserbrüche in der Gauge-Länge genutzt.

Der Ablauf beider Schritte wurde so lange wiederholt, bis die Anzahl der Faserbrüche über mindestens zwei Zyklen konstant blieb und die SFFT-Probe Fragment-Sättigung erreichte. Zum Abschluss der Prüfung wurde, wenn möglich, zusätzlich die Länge aller Fragmente vermessen.

SFFT-Proben, die bei der Prüfung keine Sättigung erreichten, wurden verworfen.

Diese Prüfvorschrift entstand angelehnt an veröffentlichte Vorschläge zur Durchführung des SFFT und wurde der in dieser Arbeit aufgebauten Prüfapparatur und den SFFT-Proben angepasst [132, 146, 160, 161].

3 Experimentelles

Die Auswertung des SFFT beinhaltet das Bestimmen der mittleren Fragmentlänge für die jeweilige Faser/Polymermatrix-Kombination und daraufhin die Ermittlung der Interphasen-Scherfestigkeit (IFSS).

Die Bestimmung der mittleren Fragmentlänge

Bevor die vorgestellten Modelle aus Kapitel 2.4.2 zum Einsatz kommen, muss der praktische Umgang mit den Roh-Messergebnissen zur Bestimmung der mittleren Fragmentlänge \bar{l} , die die wesentliche Messgröße zur Berechnung der IFSS darstellt, kritisch abgewogen und festgelegt werden.

In der Literatur findet sich keine einheitliche, eindeutige oder bevorzugte Lösung. Entsprechend der Wahl des Vorgehens kann das Ergebnis unterschiedlich ausfallen und die nachfolgende Berechnung der IFSS beeinflussen. Daher ist der Anwender für die Wahl der Methode verantwortlich, die für alle experimentelle Ergebnisse gültig und umsetzbar ist und auch konsequent angewendet wird.

Die mittlere Fragmentlänge kann zum einen über die simple Methode der Berechnung des Quotienten aus der Gauge-Länge und der Fragmentanzahl [210] oder zum anderen über den Mittelwert einer Fragmentlängen-Verteilung ermittelt werden. Zur Anpassung der experimentellen Häufigkeitsverteilung der Fragmentlängen werden neben der Normalverteilung [160, 181], also der Ermittlung des arithmetischen Mittelwerts der Fragmentlängen, auch die logarithmische Normalverteilung (Log-Normal-Verteilung) [132, 211] und die Weibull-Verteilung [40, 54, 181] genutzt.

Als Ergebnis des SFFT und zur Bestimmung der mittleren Fragmentlänge standen in dieser Arbeit sowohl die Anzahl von Faserbrüchen pro Probe als auch die einzelnen Fragmentlängen, die am Ende jeder Prüfung gemessen wurden, zur Verfügung. Beide Ansätze werden in der Arbeit vorgestellt, jedoch wurde der Fokus nach dem ersten Vergleich auf die detailliertere Fragmentlängen-Verteilung gelegt.

Die Anzahl gültiger SFFT-Proben ist in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die Anzahl der SFFT-Proben mit gemessenen Fragmentlängen ist vergleichsweise geringer, weil einige Proben am Ende der Prüfung während der Vermessung der einzelnen Fragmente versagten. Bis auf einen Ausnahmefall (EP_1.5_140_redry) sind mindestens sechs gültige SFFT-Proben je CF/EP-Polymer vorhanden und ermöglichen eine statistisch abgesicherte Auswertung.

Tabelle 3.3: Anzahl der gültig geprüften Proben im SFFT (erreichte Fragment-Sättigung) und die Anzahl derjenigen, bei welchen auch die Fragmentlängen vermessen wurden.

Probenanzahl	gültige SFFT			-davon Fragmentlängen gemessen		
	trocken	wasser- gesättigt	rück- getrocknet	trocken	wasser- gesättigt	rück- getrocknet
EP_1.0_140	23	9	6	11	9	5
EP_1.2_140	12	17	6	9	11	6
EP_1.5_140	14	14	4	11	13	4
EP_1.0_100	10	8		10	7	
EP_1.0_160	11	12		9	8	

3.2 Experimente und Prüfmethoden

Die erste gewählte Methode zur Ermittlung der mittleren Fragmentlänge, genannt \bar{L} , ist simpel: Der Quotient aus der jeweiligen Gauge-Länge und der Anzahl der Fragmente (= *Anzahl Faserbrüche*−1) ergab für jede Probe eine vorläufige mittlere Fragmentlänge. Für die Berechnung von \bar{L} wurden diese vorläufigen mittleren Fragmentlängen pro SFFT-Probe arithmetisch gemittelt.

Als detailliertere, zweite Methode wurde die mittlere Fragmentlänge, mit \bar{l} bezeichnet, aus der Häufigkeitsverteilung der Fragmentlängen gewonnen. Dafür wurden die zu Beginn ungeordnet vorliegenden Fragmentlängen der Größe nach sortiert und die Häufigkeit für ein bestimmtes Fragmentlängen-Intervall bestimmt. Für die Häufigkeitsverteilung in dieser Arbeit wurde die Form eines Histogramms mit der Klassenbreite $100\mu m$ gewählt. Die Daten wurden auf Grundlage der log-Normal-Verteilung mit den Parametern μ und w angepasst, deren Mittelwert zur Berechnung der mittleren Fragmentlänge \bar{l} diente. Die Gleichung der log-Normal-Verteilungsfunktion (für $x > 0$) lautet [57]:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}wx} \times \exp \left[-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2w^2} \right] \quad (3.6)$$

Der nichtlineare Fit der Kurvenanpassung erfolgte für jede Probe mit der log-Normal-Verteilungsfunktion mithilfe der Software OriginPro 8.5G. Die Software lieferte die optimierten Parameter μ und w . Der Mittelwert $M_{log-Norm}(x)$ der angepassten log-Normal-Verteilung errechnet sich dann wie folgt:

$$M_{log-Norm}(x) = \exp \left[\mu + \frac{w^2}{2} \right] \quad (3.7)$$

In Abbildung 3.9 ist eine experimentelle Fragmentlängen-Verteilung mit der optimierten Kurve auf Grundlage einer log-Normal-Verteilung dargestellt. Die experimentell bestimmte Fragmentlängen-Verteilung ist nicht symmetrisch, sondern ist hin zu längeren Fragmenten gedehnt. Sie hat eine rechtsschiefe Form. Zum Vergleich ist ebenfalls die den Daten angepasste symmetrische Gauss-Verteilungsfunktion gezeigt. Die log-Normal-Verteilungsfunktion zeigt eine gute Anpassung an die Daten und stellt eine adäquate Verteilungsfunktion zur Datenanpassung dar.

Die Auswertung der SFFT-Ergebnisse beinhaltet die *Berechnung der kritischen Fragmentlänge l_c und der Interphasen-Scherfestigkeit τ_{IFSS}* (Kapitel 2.4.3).

τ_{IFSS} wurde mit dem Modell von Kelly und Tyson (Gleichung 2.10) bestimmt. Die benötigte kritische Fragmentlänge l_c wurde anhand der Gleichung 2.9 aus \bar{l} gewonnen. Der Durchmesser der C-Faser wurde aus den Messungen der Einzelfaser-Zugprüfung der C-Faser übernommen. Die Zugfestigkeit der C-Faser der Länge l_c ($\sigma_{fib}(l_c)$) wurde nach Gleichung 2.11 mit der charakteristischen Zugfestigkeit σ_0 aus den Einzelfaser-Zugprüfungen berechnet.

Der Einfluss der E-Moduli der C-Faser und der EP-Polymere auf l_c wurde anhand der Gleichung 2.14 ermittelt.

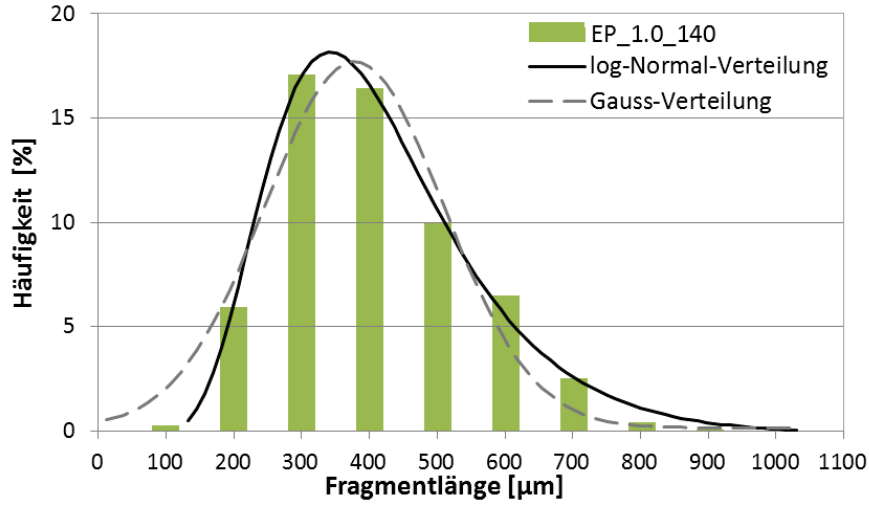


Abbildung 3.9: Anpassung der Fragmentlängen-Verteilung mit verschiedenen Häufigkeitsverteilungen am Beispiel des EP_1.0_140.

3.2.5 Weitere Messmethoden

Die Dichtebestimmungen erfolgten nach der Auftriebsmethode gemäß dem Prinzip des Archimedes an einer Sartorius Waage mit dem Dichtebestimmungsset YDK 01-0D [212]. Es fanden mindestens zwei Messungen an je drei bis vier Proben jedes EP-Polymers statt. Die Masse der Probe wurde bei Raumtemperatur an Luft ($m_{Luft}(Probe)$) und in Ethanol ($m_{Ethanol}(Probe)$) bestimmt. Die Temperatur T des Ethanols wurde notiert und über den Zeitraum der Messung konstant gehalten. Die temperaturabhängige Dichte von Ethanol $\rho_{Ethanol}(T)$ lag der internen Software vor. Die Dichte der Probe errechnete sich über [212]:

$$\rho(Probe, T) = \rho_{Ethanol}(T) \times \frac{m_{Luft}(Probe)}{m_{Luft}(Probe) - m_{Ethanol}(Probe)} \quad (3.8)$$

Die gravimetrische Bestimmung der „Feinheit“ der C-Fasern stammt aus der Textilbranche. Mit dieser Methode kann der mittlere Faser-Durchmesser (Feinheit) in einem Garn bzw. einem Strang bestimmt werden. Sie beruht auf geometrischen Überlegungen, dass die Einzelfasern in einem Strang einzelne, gleich große Zylinder darstellen.

Bei bekannter Anzahl der Fasern $N(Fasern)$ im Strang, bekannter Masse $m(Strang)$ und Länge $l(Strang)$ eines Strangs sowie bekannter Dichte der Fasern ρ_{fib} kann ein gemittelter Radius r_{fib} bzw. der Durchmesser d_{fib} der Fasern (Zylinder) mit der Gleichung 3.9 berechnet werden.

$$d_{fib} = 2 \times r_{fib} = \sqrt{\frac{1}{\pi} \times \frac{1}{N(Fasern) \times l(Strang)} \times \frac{m(Strang)}{\rho_{fib}}} \quad (3.9)$$

Zur Bestimmung des Durchmessers der C-Faser wurden die Masse und die genaue Länge von drei Strängen unterschiedlicher Länge (ca. 0,05m, 0,10m und 0,20m) bestimmt. Die Dichte der C-Fasern ist aus dem Datenblatt bekannt (Tabelle 3.1).

Die Infrarot(IR)-Spektroskopie wurde am FT-IR-Spektrometer Equinox 55 mit der Golden Gate ATR-Einheit der Firma Bruker durchgeführt. Die IR-Spektren der EP-Polymere wurden mit 32 Scans und einer Auflösung von 4cm^{-1} aufgenommen. Die untersuchten Proben waren Presslinge aus gemahlenen EP-Polymeren.

Die REM-Aufnahmen fanden je nach Probe und benötigter Auflösung an dem Rasterelektronenmikroskop (REM) Leo 438VP bzw. Leo 1530 Gemini statt. Es wurden auch Aufnahmen am FEI Helios NanoLab 600 Mikroskop durchgeführt. Polymerproben wurden zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit u.a. mit Kohlenstoff bedampft. Reine C-Faser-Proben sind ausreichend leitfähig und wurden nicht bedampft.

Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS), die Messungen erfolgten an einem KRATOS AXIS Ultra-Spektrometer im Hochvakuum. Es wurde mit monochromatischer $\text{Al-}K_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung gemessen. Das Spektrum wird im "Constant Analyser Energy" (CAE)-Modus mit der Passenergie von 160eV bei den Übersichtsspektren und 20eV bei den Detailspektren aufgenommen. Das XPS wird regelmäßig mit der Messung an einer PET-Folie (Polyethylenterephthalat) kalibriert (Abstand der C1s- und O1s-Peaks sowie Signalfächenverhältnis $[\text{O}]/[\text{C}]$). Die elliptische Messfläche ist ca. $700 \times 300\mu\text{m}^2$ groß. XPS-Messungen ermöglichen eine oberflächensensitive und quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe. Die Informationstiefe entspricht dem Dreifachen der Austrittstiefe der durch die $\text{Al-}K_{\alpha}$ -Röntgenstrahlen emittierten Photoelektronen und beträgt ca. 10nm. Dementsprechend ist zu beachten, dass die gemessene chemische Zusammensetzung, angegebenen in Atom-Prozent ([at%]), die mittlere Zusammensetzung der Probenoberfläche und des oberflächennahen Probenvolumens wiedergibt, wobei XPS nicht zum Nachweis von Wasserstoffatomen geeignet ist.

Die chemische Zusammensetzung wurde aus den Übersichtsspektren durch Ermittlung der entsprechenden Peakfläche mit der Software KRATOS Vision Processing gewonnen. Die XPS-Spektren der EP-Polymere wurden mit dem Kohlenwasserstoffen zu zuordnenden C1s-Signal auf 285,0eV kalibriert, das der C-Fasern mit dem graphitischen Bestandteilen zu zuordnenden C1s-Signal auf 284,4eV.

Der C1s-Peak und der O1s-Peak der XPS-Untersuchungen der C-Fasern wurden im Detail untersucht. Die erhaltenen Detailspektren wurden mit der Software CASA XPS analysiert. Funktionelle Gruppen beeinflussen die gemessenen Bindungsenergien der Photoelektronen der Atome charakteristisch. Diese Verschiebung der Bindungsenergie ist vielfach untersucht und in der Literatur beschrieben. Das gemessene Detailspektrum- mathematisch als Einhüllende aufgefasst- wurde als Summe von Einzelpeaks dargestellt, die mit den zu erwartenden funktionellen Gruppen in Bezug gesetzt werden können. Nach der Anpassung (Fit) an das Signal können diese Einzelpeakbeiträge quantitativ bestimmt werden. Dieser Ansatz ist grundsätzlich bezüglich der ausgewählten Randbedingungen kritisch zu betrachten, weil die Anpassung von meist mehreren Einzelpeaks in einem Signal letztendlich rein mathematisch-nummerisch

3 Experimentelles

verläuft. So müssen z.B. der Untergrund sowie die Peakform und -lage der anzupassenden Einzelpeaks vorgegeben werden; in dieser Arbeit auf Basis von Literaturdaten und der Kenntnis der Linienbreite der angeregten Röntgenstrahlung. Die Verschiebung der Einzelpeaks ist mit der Halbwertsbreite von mindestens 1eV zu gering um basisliniengetrennte Einzelpeakbeiträge zu erkennen, was eine eindeutige Trennung und Flächenberechnung der gefitteten Funktionen voneinander erschwert (Abschätzung: Bei Nichtmetallen wie Kohlenstoff resultiert ein Oxidationszahlen-Unterschied von $+1$ in einer Signalverschiebung von ca. $+1$ bis $+1,5\text{eV}$).

Bei der Anpassung des C1s-Signals von PAN-basierten C-Fasern ist es sinnvoll folgende funktionelle Gruppen zu berücksichtigen (Das relevante Atom ist mit * gekennzeichnet) [189, 213–215]: $C_{\text{graph.}}$ bei $284,4\text{eV}$ (z.B. Kohlenstoffatome in graphitischen Strukturen), $C_{\text{aliph.}}$ bei $285,0\text{eV}$ (aliphatische und aromatische Kohlenstoffatome in amorphen Strukturen, z.B. C-C, C=C, $C_{\text{arom.}}=\text{C}$, C-H), $C^*-\text{O}$ bei $286,2\text{eV}$ (C-O Einfachbindung, z.B. Hydroxyl- oder Ether-Gruppen), $C^*=\text{O}$ bei $287,6\text{eV}$ (C-O Doppelbindung, z.B. Keton- und Aldehyd-Gruppen), $C^*\text{OO}$ bei $288,8\text{eV}$ (Carboxyl- und Ester-Gruppen) sowie $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei ca. $290,1\text{eV}$ und $292,3\text{eV}$, sogenannte „Shake up“-Peaks [213, 214]. Letztere treten häufig als Nebeneffekt der Photoelektronenemission besonders bei XPS-Untersuchung von graphitischen bzw. aromatischen Proben auf. Bei der Anpassung des C1s-Signals der C-Fasern wurden auch die funktionellen Gruppen, die C – N Bindungen enthalten (z.B. in Aminen oder heteroaromatischen Ringsysteme), berücksichtigt: $C^*-\text{N}$ -Gruppen bei ca. $286,1\text{eV}$ und $C^*-\text{O}$ -Gruppen bei $286,6\text{eV}$. Entsprechend der Gruppen aus dem C1s-Peak wurde das O1s-Signal mit folgenden vier Peaks dargestellt: Bei ca. $531,3\text{eV}$ $\text{C}=\text{O}^*$, bei $532,0\text{eV}$ $\text{C}(\text{O}^*)\text{O}$, bei $532,6\text{eV}$ $\text{C}-\text{O}^*$ und bei $533,7\text{eV}$ $\text{CO}(\text{O})^*$ [214].

Für die Peakanalyse wurde ein Shirley-Untergrund gewählt. Die Anpassung an das gemessene C1s-Signal erfolgte mit einer Gauss/Lorentz-Funktion mit 30%igem Lorentz-Anteil. Der graphitische Peak ($C_{\text{graph.}}$) wurde, aufgrund des semi-metallischen Charakters von Graphit, mit der asymmetrischen Doniach-Sunjc-Funktion dargestellt [216].

4 EP-Polymervariationen & deren Einfluss auf die C-Faser/Polymermatrix-Adhäsion

Das bei 140°C gehärtete Isophorondiamin/Epoxidharz-Polymer (EP-Polymer) mit stöchiometrisch ausgeglichenem Amin/EP-Verhältnis liegt im Zentrum einer systematischen Versuchsplanung mit den zwei Parametern Härtungstemperatur und Amin/EP-Verhältnis. Es dient in dieser Arbeit als Referenz-EP-Polymer. Von dem Parametersatz des Referenz-EP-Polymers ausgehend, wurden weitere EP-Polymere hergestellt, bei denen jeweils nur einer der beiden Parameter zu niedrigeren bzw. höheren Werten variiert wurde, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die EP-Polymere hinsichtlich der chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften im trockenen und wassergesättigten Zustand charakterisiert, um Aussagen über das Polymernetzwerk der EP-Polymere zu treffen und diese mit den aufgestellten theoretischen Modellvorstellungen aus Kapitel 1.3 zu vergleichen. Hierfür wurde auch die Wasser-Absorption genutzt, wobei die Wassermoleküle als Sonde für die polaren Gruppen im Polymernetzwerk dienen. Außerdem eignet sich die Wasser-Auslagerung als beschleunigte Alterung der EP-Polymere. Des Weiteren wurden aus Kohlenstofffasern (C-Fasern) und geeigneten EP-Polymeren Single-Fibre Verbunde hergestellt und mit dem Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT) auf die C-Faser/EP-Polymer-Wechselwirkung untersucht. Diese Single-Fibre Verbunde wurden denselben Alterungsbedingungen ausgesetzt, um die Auswirkung von Wasser auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung zu prüfen.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse und Interpretationen dieser Arbeit beschrieben, die sich in drei Themenbereiche gliedern: Die Charakterisierung der EP-Polymere (Kapitel 4.1), der C-Faser (Kapitel 4.2) und der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in trockenen und wassergesättigten Single-Fibre-Verbunden (Kapitel 4.3).

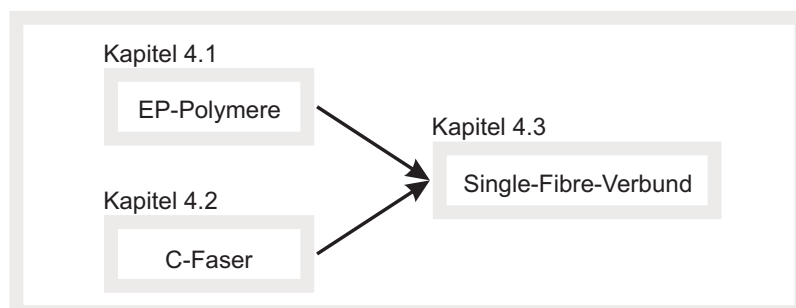


Abbildung 4.1: Aufbau des 4. Kapitels.

4.1 Isophorondiamin/Epoxid-Polymere (EP-Polymere)

Die EP-Polymere entstehen aus dem monomerenreichen DGEBA-basierten Epoxidharz (EP) und dem zykloliphatischen Isophorondiamin (IPDA). Ein IPDA-Molekül (Funktionalität $f_{Amin} = 4$) kann über die vier NH-Gruppen der zwei unterschiedlichen primären Amine mit bis zu vier EP-Molekülen ($f_{EP} = 2$) reagieren und bildet somit die Netzwerkknoten im Polymernetzwerk. Das Reaktionsschema der Polyaddition in Abbildung 4.2 zeigt eine der möglichen ersten Reaktionen zwischen den beiden Komponenten.

Das Referenz-EP-Polymer, EP_1.0_140, wird im stöchiometrisch ausgeglichenen Amin/EP-Verhältnis angesetzt, so dass alle reaktiven Gruppen die Möglichkeit haben, bei der Härtungstemperatur von 140°C miteinander zu reagieren. Es entsteht ein klares, festes und nicht verformbares EP-Polymer. Das ausgehärtete EP-Polymer besitzt ein dreidimensionales Netzwerk, für dessen Charakterisierung sich die Glasübergangstemperatur T_g eignet (Kapitel 2.3.4). Daher bildet die Bestimmung von T_g die Basis der Charakterisierung der verschiedenen EP-Polymere in dieser Arbeit.

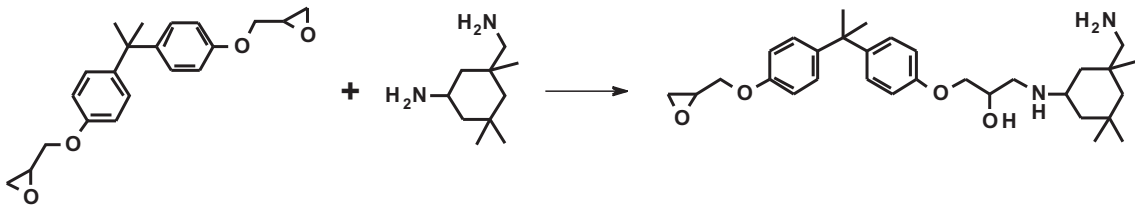


Abbildung 4.2: Reaktionsschema der Polyaddition von EP (DGEBA-basiertes Epoxidharz mit $n = 0$) und IPDA.

Die ermittelte Reaktionsenthalpie der stöchiometrisch ausgeglichenen Amin/EP-Mischung beträgt $\Delta H_{Rkt} = 420 \text{ J/g}$. Eine DSC-Messung des gehärteten EP_1.0_140 zeigt keine Wärmeströme, die weiteren Vernetzungsreaktionen zugeordnet werden können, und gilt daher als vollständig gehärtet. ΔH_{Rkt} ist vergleichbar mit derjenigen eines ähnlichen, mit IPDA gehärteten Epoxid-Polymers [61] und liegt in der Größenordnung derjenigen für heißgehärtete aminisch gehärtete Epoxid-Polymere [217–219].

Die Glasübergangstemperatur T_g kann mittels DMA-Messung sowohl aus dem Speichermodul, dem Verlustmodul oder dem Verlustfaktor bestimmt werden. In Tabelle 4.1 sind die drei T_g -Werte angegeben. T_g des EP_1.0_140 aus dem Speichermodul beträgt $146 \pm 2^\circ\text{C}$. Die Werte aus der Verlustmodul-Kurve bzw. Verlustfaktor-Kurve sind $T_g = 150 \pm 1^\circ\text{C}$ bzw. $T_g = 157 \pm 1^\circ\text{C}$.

Die drei Werte unterscheiden sich typischerweise je nach Auswertung voneinander, so liegt der T_g -Wert des Verlustfaktors grundsätzlich ca. 10K höher als der T_g -Wert aus dem Speichermodul. Der T_g -Wert ist stark von der Messmethode und Auswertungsart abhängig und deshalb können Literaturwerte von denen in dieser Arbeit um einige Kelvin abweichen (Kapitel 2.3.4). In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit wird, sofern nicht anders angegeben, die aus dem Speichermodul ermittelte T_g verwendet.

In der Literatur sind häufig keine Standardabweichungen der Glasübergangstemperaturen von Polymeren angegeben (z.B. [64, 76, 220]). Ohnehin kennzeichnet der Wert einen Tem-

4.1 Isophorondiamin/Epoxid-Polymere (EP-Polymere)

peraturbereich, in dem sich viele Polymereigenschaften charakteristisch ändern; im Fall von DMA-Messungen die Moduli (Kapitel 2.3.4). Abweichungen von wenigen Kelvin, wie auch in dieser Arbeit, sind typisch und beim Diskutieren von Ergebnissen zu beachten.

Heißgehärtete IPDA/Epoxid-Polymere weisen in der Literatur ebenfalls hohe T_g auf ($T_g = 155$ bis 163°C) [61, 220, 221]. Ein konkreter Vergleich erscheint im nächsten Abschnitt.

Tabelle 4.1: Glasübergangstemperatur T_g des EP_1.0_140 bestimmt über DMA-Messungen.

EP_1.0_140	Speichermodul	Verlustmodul	Verlustfaktor
T_g [$^\circ\text{C}$]	146 ± 2	150 ± 1	157 ± 1

4.1.1 Effekte unterschiedlicher Härtungstemperaturen

Das IPDA/EP-Gemisch reagiert mittels Polyaddition bereits bei Raumtemperatur. Eine erhöhte Härtungstemperatur kann die Polyadditionsreaktionen beschleunigen und dementsprechend Einfluss auf die Bildung des Polymernetzwerks haben.

Im stöchiometrisch ausgeglichenen Verhältnis angesetztes IPDA/EP-Gemisch wurde bei sechs verschiedenen Temperaturen von Raumtemperatur bis 190°C gehärtet und auf die jeweilige T_g und weitere Eigenschaften untersucht. Detaillierte Angaben zu den Härtungsbedingungen sind in Kapitel 3.1.3 angegeben.

Abbildung 4.3 zeigt die gehärteten EP-Polymere. Sie sind fest und klar. EP_1.0_160 zeigt einen leichten gelblichen Ton und EP_1.0_190 ist deutlich braun gefärbt, während die anderen Proben farblos sind. Die stark braune Verfärbung des EP_1.0_190 ist nur auf der Oberfläche der Probe vorhanden und kann mechanisch abgetragen werden.

Von der Handhabung unterscheiden sich diese EP-Polymere ebenfalls. EP_1.0_RT ist zwar erstarrt, jedoch so spröde und brüchig, dass die Proben beim Entformen häufig entzwei- bzw. in viele Teile brechen. EP_1.0_60 ist stabiler als das zuvor beschriebene EP-Polymer. Es lässt jedoch im Vergleich zu den EP-Polymeren mit höherer Härtungstemperatur manuell leichter brechen. Die heißgehärteten ($\geq 100^\circ\text{C}$) EP-Polymere sind hart und wenig flexibel. Dünne, längliche Proben lassen sich nur mit Kraftaufwand per Hand entzweibrechen.



Abbildung 4.3: Fotografie der EP-Polymere EP_1.0_YY, die bei verschiedenen Härtungstemperaturen YY hergestellt wurden.

4 EP-Polymervariationen & deren Einfluss auf die C-Faser/Polymermatrix-Adhäsion

In der Abbildung 4.4 sind die T_g der EP-Polymere in Abhängigkeit von ihrer Härtungstemperatur gezeigt. Der T_g -Wert steigt mit steigender Härtungstemperatur bis er bei Temperaturen $> 140^\circ\text{C}$ ein Plateau erreicht.

Dieser beobachtete Verlauf der T_g in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur ist typisch für Epoxid-Polymere [14, 61, 222].

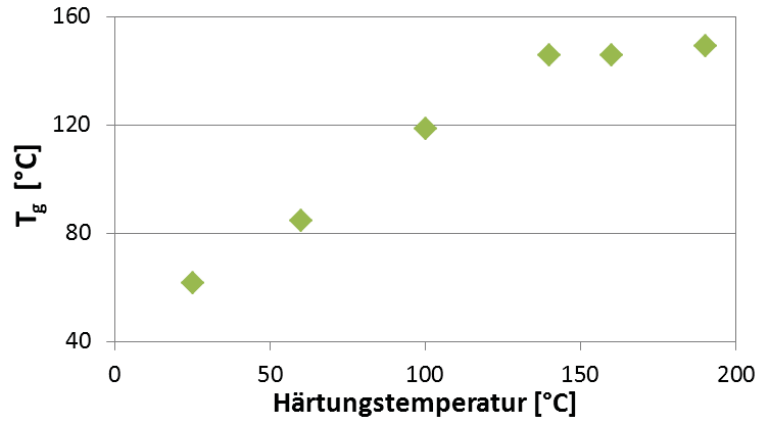


Abbildung 4.4: Glasübergangstemperatur T_g der EP_1.0_YY.

Der jeweilige Umsatz der unterschiedlich gehärteten EP-Polymere wurde mit der Restreaktionsenthalpie ΔH_{Rest} und der Reaktionsenthalpie $\Delta H_{Rkt} = 420\text{J/g}$ bestimmt. Nur bei EP_1.0_RT, EP_1.0_60 und EP_1.0_100 ist jeweils ein Wärmestrom zu messen. Die Restreaktionsenthalpien betragen $\Delta H_{Rest} = 125\text{J/g}$ für EP_1.0_RT, 43J/g für EP_1.0_60 und 11J/g für EP_1.0_100, und entsprechen einem jeweiligen Umsatz von 70%, 90% und 96% (Tabelle 4.2).

Die im Glaszustand gemessenen Dichten ρ und thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{lin} sind ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgelistet und weisen keine deutliche Abhängigkeit von der Härtungstemperatur auf.

Tabelle 4.2: Kennwerte der EP_1.0_YY: T_g , ΔH_{Rest} sowie Umsatz der Härtung und die im Glaszustand gemessenen Dichten ρ und thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{lin} .

EP_1.0_YY		RT	60	100	140	160	190
T_g	[°C]	62 ^a	85	119	146	146	149
ΔH_{Rest}	[J/g]	125	43	11	≈ 0	≈ 0	≈ 0
Umsatz		70%	90%	96%	$\approx 100\%$	$\approx 100\%$	$\approx 100\%$
ρ	[g/cm ³]	1,147	1,147	1,143	1,140	1,140	1,143
		$\pm 0,002$	$\pm 0,003$	$\pm 0,002$	$\pm 0,003$	$\pm 0,003$	$\pm 0,003$
α_{lin}^b	[10 ⁻⁶ /K]	/	/	58,7	58,2	55,8	57,1

^aDSC-Messung

^bAuswertungsbereich 30-40°C

Die Aushärtung der EP_1.0_YY bei Temperaturen ab etwa 140°C führt zu einem, mit DSC-Messung betrachtet, vollständigen Reaktionsumsatz (Umsatz $> 96\%$) und damit auch

zu einem Netzwerk höchstmöglicher Netzwerkdichte, wie auch die annähernd konstanten T_g -Werte zeigen. Die EP_1.0_YY können also unterschieden werden in unvollständig gehärtete (EP_1.0_RT, EP_1.0_60 und EP_1.0_100) und vollständig gehärtete EP-Polymere (EP_1.0_140, EP_1.0_160 und EP_1.0_190).

Bei Härtungstemperaturen unter 140°C erfolgt also keine vollständige Umsetzung der reaktiven Gruppen, dennoch sind die EP-Polymere fest.

Während der (isothermen) Härtung von IPDA und EP wächst durch Polyaddition die Molmasse der entstehenden Polymere, das Netzwerk bildet sich aus und die T_g des Polymers steigt. Wenn sich im Reaktionsfortschritt das Netzwerk über die gesamte Probe erstreckt, geliert das Polymernetzwerk. Bei niedrigen Härtungstemperaturen und je nach Monomerstruktur kann es vorkommen, dass eine Verglasung des Polymers vor der Gelierung auftritt. Diese Verglasung verhindert weitere Reaktionen des Netzwerks. Erst durch Erhöhung der Härtungstemperatur über den T_g -Wert des gebildeten, verglasten Polymers werden das Netzwerk und die darin enthaltenen Komponenten wieder mobil und die reaktiven Gruppen finden zueinander [14].

Eine solche Verglasung vor der Gelierung ist bei der Härtung mit IPDA möglich, denn es liegt eine starre zykloliphatische Ring-Struktur vor, bedingt durch die drei Methyl-Gruppen am Ring, und die Methyl-Gruppe mindert die Reaktivität und Mobilität der einen primären Amin-Gruppe. Deshalb hat IPDA im Vergleich zu anderen aliphatischen, aminischen Härtern eine hohe Aktivierungsenergie zum Gelieren [62].

Diese Verglasung des Netzwerks vor der Gelierung tritt möglicherweise beim EP_1.0_RT ein. Dieses Netzwerk ist zwar ausreichend ausgebildet, um zu erstarren, jedoch zu gering, um eine stabile Festigkeit zu sichern. Demzufolge ist es sehr brüchig und spröde. Aufgrund dieser ungünstigen mechanischen Eigenschaften wird das EP_1.0_RT in den folgenden Kapiteln nicht mehr berücksichtigt.

EP_1.0_60 und EP_1.0_100 dagegen bilden ein ausgeprägteres Netzwerk und zeigen ausreichende mechanische Eigenschaften für weitere Untersuchungen. Die verschiedenen Härtungsgrade stellen einen interessanten Parameter für die Untersuchungen der Polymernetzwerke in dieser Arbeit dar.

Bei Betrachtung der T_g der vollständig gehärteten EP-Polymere wird bei Härtungstemperaturen oberhalb des T_g weiterhin eine geringe Steigerung des T_g -Werts um wenige Kelvin beobachtet. Durch die langanhaltenden Härtungstemperaturen über T_g (160 und 190°C) ist das Polymernetzwerk im entropieelastischen Zustand, in dem die Netzwerksegmente flexibel sind. Die wenigen im Polymer noch vorhandenen reaktiven Gruppen erhalten damit die Möglichkeit, miteinander zu reagieren und das Polymernetzwerk weiter zu vernetzen, was sich in der erhöhten T_g widerspiegelt.

Allerdings beginnt bei der Nachhärtung bei 190°C eine oxidative Degradierung der Oberfläche des EP-Polymers, was sich aus der Braunfärbung der Polymeroberfläche schließen lässt. Bei solch hohen Temperaturen ist, abhängig vom Epoxid-Polymer, eine beginnende oxidative Degradierung des Polymernetzwerks auf der Oberfläche der Polymerprobe nicht unüblich [97].

Den bisherigen Beobachtungen nach, konnten, wie beabsichtigt und passend zu den Modellvorstellungen (Kapitel 1.3), durch die Härtungstemperatur verschiedene Härtungsgrade erfolgreich hergestellt werden: unvollständig gehärtete und vollständig gehärtete EP-Polymere. Zudem konnten, dem Umsatz nach, so auch verschiedene Härtungsgrade der unvollständig gehärteten EP-Polymeren eingestellt werden.

Mit IPDA gehärtete, DGEBA-basierte Epoxidharze sind bereits in der Literatur zu finden. Sabra et al. haben für ihr stöchiometrisch ausgeglichenes Epoxid-Polymer $T_g = 155^\circ\text{C}$ gemessen [61]. Sindt et al. veröffentlichten mit $T_g = 163^\circ\text{C}$ bzw. Won et al. mit $T_g = 159^\circ\text{C}$ (jeweils mittels DSC gemessen) höhere Werte für ein bei 190°C IPDA-gehärtetes Epoxid-Polymer, als die gemessene T_g des EP_1.0_190 [220, 221]. Die Differenz der in dieser Arbeit erhaltenen Werte zu den Literatur-Werten von ca. 10K kann zum einen mit der unterschiedlichen Messmethode zusammenhängen und zum anderen am verwendeten DGEBA-basierten Epoxidharz liegen. Die zitierten Arbeitsgruppen verwendeten ein besonders monomerenreiches Epoxidharz mit dem Polymerisationsgrad von $\bar{n} = 0,02$. Im Vergleich dazu hat das in dieser Arbeit verwendete Epoxidharz mit $\bar{n} = 0,12$ einen höheren Di- bzw. Oligomeren-Anteil. Es ist plausibel, dass dies im gehärteten Polymer zu einem flexibleren Netzwerk und daher niedrigeren T_g -Wert führt. Dieser Unterschied im Polymerisationsgrad des eingesetzten Epoxidharzes wurde von Harismendy et al. gezielt untersucht. Bei der aminischen Härtung zweier DGEBA-basierten Epoxidharze mit $\bar{n} = 0,02$ und $\bar{n} = 0,12$ beobachteten sie unterschiedliche T_g (mit der Differenz $\Delta T_g = 13\text{K}$) ebenso wie unterschiedliche E-Moduli [223]. Dies unterstreicht, wie groß der Einfluss kleiner Änderungen der Monomere auf das Polymer Netzwerk und auch deren makroskopischen Eigenschaften ist. Auch deshalb ist es Ziel dieser Arbeit, Veränderungen des Polymernetzwerks nur durch Variation des Härtungsgrades (sowie des Amin/EP-Verhältnisses) zu untersuchen und mit reproduzierbaren Kenngrößen zu charakterisieren.

Die beiden Eigenschaften, Dichte und thermischer Ausdehnungskoeffizient, sind weit unterhalb des T_g -Werts gemessen und beschreiben den Glaszustand der EP-Polymere. Für eine ideale Mischung (ohne Volumeneffekt) des Epoxidharzes und des IPDA im stöchiometrischen Verhältnis wäre eine Dichte von $\rho_{idealEP_1.0} = 1.11\text{g/cm}^3$ zu erwarten. Bei einer realen Mischung ist eine Volumenänderung zu erwarten. Zusätzlich tritt bei der Vernetzungsreaktion typischerweise eine Volumenverminderung (Härtungsschrumpf) auf, die die höheren Dichte-Werte der EP_1.0_YY auch widerspiegeln. Durch den Härtungsschrumpf können Eigenspannungen im Polymer entstehen, besonders bei hohen Härtungstemperaturen.

In der Literatur variieren gemessene Dichten für ähnliche IPDA-gehärtete Epoxid-Polymere zwischen $\rho = 1,11$ bis $1,16\text{g/cm}^3$ [59, 66, 220, 221]. Die in dieser Arbeit gemessenen Dichten liegen genau in diesem Bereich.

Die Werte beider Größen der EP-Polymere werden durch die unterschiedlichen Härtungstemperaturen nur wenig beeinflusst. Die zu erwartenden Effekte der Härtungstemperatur auf die Dichte und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Glaszustand sind auch eher gering [97, 222]. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird noch einmal detaillierter auf solche makroskopischen Eigenschaften im Glaszustand der EP-Polymere eingegangen.

4.1.2 Einfluss des Amin/EP-Verhältnisses

Im folgenden Abschnitt werden die EP-Polymere vorgestellt, die unterschiedliche Amin/EP-Verhältnisse haben. IPDA ermöglicht mit zwei unterschiedlichen primären Amin-Gruppen verschiedene Polyadditionsreaktionen mit dem Epoxidharz. Abweichungen vom stöchiometrisch ausgeglichenen Amin/EP-Verhältnis werden das Verhalten der Polyaddition und somit die Eigenschaften des gehärteten EP-Polymers verändern (Kapitel 2.3.2). Zusätzlich ergibt das stöchiometrische Ungleichgewicht unterschiedliche Konzentrationen verschiedener chemischer Gruppen im Polymernetzwerk (Modellvorstellung Kapitel 1.3). Diese Änderungen sollen mit gezielter Variation des Amin/EP-Verhältnisses untersucht werden.

Neben dem stöchiometrisch ausgeglichenen Referenz-EP-Polymer werden vier weitere EP-Polymere mit verschiedenen Amin/EP-Verhältnissen untersucht: ein EP-Polymer mit Amin-Unterschuss und drei EP-Polymere mit Amin-Überschuss. Die Härtingsbedingungen dieser EP-Polymere sind gleich (Kapitel 3.1.3).

In Abbildung 4.5 sind die gehärteten EP_XX_140 abgebildet, die nach der Härtung bei 140°C alle klar, fest und nicht gefärbt sind.



Abbildung 4.5: Fotografie der EP-Polymere mit verschiedenen Amin/EP-Verhältnissen.

Die T_g -Werte dieser fünf EP-Polymere sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die T_g erreicht den maximalen Wert im Bereich des stöchiometrisch ausgeglichenen Amin/EP-Verhältnisses ($T_g = 146^\circ\text{C}$) bzw. bei leichtem Amin-Überschuss ($T_g = 145^\circ\text{C}$) und sinkt jeweils bei größerem stöchiometrischen Ungleichgewicht. Der Abfall der T_g zum 20%igen Amin-Unterschuss ist mit 50K Differenz wesentlich extremer als zur Seite des Amin-Überschusses, denn erst bei 100%igem Amin-Überschuss wird ein ähnlich starker Abfall gemessen.

In der Abbildung sind ebenfalls die Schermoduli $G_{rub}(T_g + 45K)$ aus dem entropieelastischen Plateau der EP_XX_140 aufgetragen. Sie zeigen die gleiche Abhängigkeit vom Amin/EP-Verhältnis auf wie die T_g -Werte. Diese Werte dienen später zur Bestimmung einer mittleren Molmasse der Polymerketten zwischen zwei Netzwerkknoten.

In Tabelle 4.3 sind die Reaktionsenthalpie ΔH_{Rkt} der frisch angesetzten IPDA/EP-Gemische und die T_g -Werte, die Dichte ρ und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{lin} der bei 140°C gehärteten EP-Polymere zusammengefasst.

ΔH_{Rkt} weist eine starke Abhängigkeit vom IPDA-Anteil auf. Für die fünf EP-Polymere liegen die ΔH_{Rkt} -Werte zwischen 370J/g und 460J/g, wobei das Maximum beim Amin-Überschuss von 20% und 50% liegt, während die Werte der anderen drei IPDA/EP-Mischungen niedri-

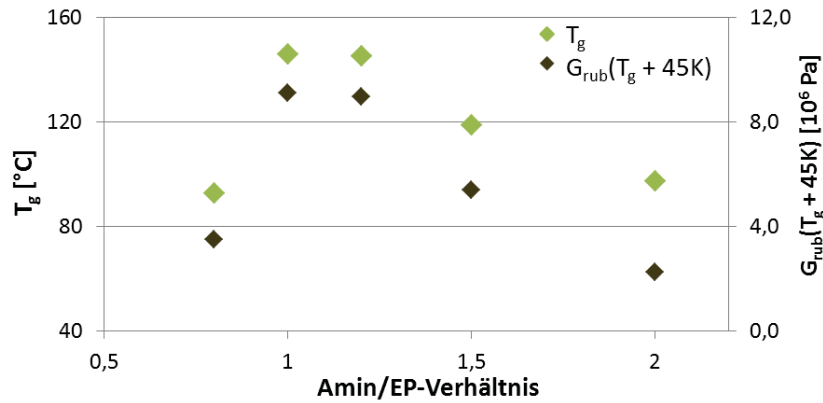


Abbildung 4.6: Glasübergangstemperatur T_g und Schermodul im entropieelastischen Zustand $G_{rub}(T_g + 45K)$ der EP_XX_140.

ger sind. Die gehärteten EP-Polymere zeigen keine erkennbaren Wärmeströme in der DSC-Messung, also findet keine merkliche Nachhärtung statt.

Die Dichte der EP_XX_140 hat eine geringe, jedoch merklich Abhängigkeit vom Amin/EP-Verhältnis. Der Wert sinkt stetig mit steigendem Amin-Gehalt. Dagegen zeigt der thermische Ausdehnungskoeffizient keinen eindeutigen Trend in Abhängigkeit vom Amin-Anteil.

Tabelle 4.3: ΔH_{Rkt} , T_g sowie Dichte ρ und thermischer Ausdehnungskoeffizient α_{lin} der EP_XX_140.

EP_XX_140		0.8	1.0	1.2	1.5	2.0
ΔH_{Rkt}	[J/g]	376	420	455	448	362
T_g	[°C]	93	146	145	119	97
ρ	[g/cm ³]	1,151	1,140	1,133	1,124	1,112
	$\pm 0,004$	$\pm 0,003$	$\pm 0,004$	$\pm 0,004$	$\pm 0,003$	
α_{lin}^a	[10 ⁻⁶ /K]	60,4	58,2	62,2	64,4	62,1

^aAuswertungsbereich 30-40°C.

Die T_g eines 2K-EP hat gewöhnlich ihren maximalen Wert, d.h. die höchste Netzwerkdichte, im stöchiometrisch ausgeglichenen Amin/EP-Verhältnis und fällt sowohl bei Unter- bzw. Überschuss einer Komponente stark ab. Dies ist ebenfalls bei den hier untersuchten EP-Polymeren zu beobachten, wobei neben dem Referenz-EP-Polymer auch EP_1.2_140 einen fast ebenso hohen T_g -Wert besitzt.

Im Idealfall reagieren im ausgeglichenen Amin/EP-Verhältnis alle funktionellen Gruppen miteinander zum Netzwerk mit der höchstmöglichen Netzwerkdichte. Bewirkt durch den Unter- bzw. Überschuss einer Komponente, bleiben im ausgehärteten Polymernetzwerk reaktive Gruppen übrig und damit liegen freie Polymerkettenenden, größere Polymerkettenabstände zwischen zwei Netzwerkknöten und nicht vollständig besetzte Netzwerkknöten vor. Das Polymernetzwerk ist offener und hat insgesamt eine geringere Vernetzung als im stöchiometrisch ausgeglichenen Fall [74, 80, 224, 225].

Im realen Fall der Polymernetzwerkbildung beim Amin/Epoxid-Verhältnis von 1.0 kommt kein 100%iger Umsatz zustande, weil gegen Ende der Härtungsreaktionen einige sekundäre

Amine aus sterischen Gründen nicht mit den verbliebenen Epoxid-Gruppen reagieren können. Damit verbleibt ein geringer prozentualer Anteil der reaktiven Gruppen unvernetzt. Bei der Verwendung von IPDA als Härter ist ein zusätzlicher, den Umsatz von Epoxid-Gruppen vermindern Faktor zu erwarten. Die NH-Gruppen des IPDA sind durch die Methyl-Gruppen und die starre zykloliphatische Ring-Struktur sterisch gehindert, was dem Molekül weniger Flexibilität als anderen aliphatischen Amin-Molekülen ermöglicht [61, 62]. Die sterische Hinderung wird verstärkt, sobald IPDA im entstehenden Netzwerk gebunden ist.

Demnach liegt der tatsächliche Umsatz im Referenz-EP-Polymer knapp unter 100%. Unterstrichen wird dies durch die Bande der Epoxid-Gruppe bei $\nu = 915\text{cm}^{-1}$ im IR-Spektrum (Abbildung A.3). Diese ist wenig intensiv deutet auf eine geringe Menge unreaktierter Epoxid-Gruppen hin. Weitere Messungen sind notwendig, falls quantitative Aussagen getroffen werden sollen. Dieser tatsächlich erreichte Umsatz kann auch begründen, warum die T_g mit steigendem Amin-Überschuss weniger stark absinkt, als auf der Seite des Epoxid-Überschusses. In EP_1.0_140 und EP_1.2_140 bilden sich unterschiedliche Netzwerke, deren Netzwerkdichten sich, vom T_g -Wert betrachtet, jedoch ähneln. Im EP_1.2_140 entsteht durch den von Beginn an vorliegenden Überschuss an Aminen ein Netzwerk mit vergleichsweise geringerer Netzwerkdicke. Schon rein rechnerisch verbleiben einige NH-Gruppen des IPDA unvernetzt. Dieses flexiblere Netzwerk kann im Vergleich zum Referenz-EP-Polymer zum Ende der Netzwerkbildung weitere Verknüpfungen zwischen Epoxid-Gruppen und den vielen überschüssigen NH-Gruppen ermöglichen und so insgesamt zu einem höheren Epoxid-Umsatz führen, wie der vergleichsweise hohe T_g -Wert zeigt. Der bei vorliegendem Amin-Überschuss höhere Epoxid-Umsatz im Vergleich zum Referenz-EP-Polymer wird durch die etwas höhere Reaktionsenthalpie ΔH_{Rkt} der 1.2- sowie 1.5- Amin/EP-Gemische unterstrichen.

Es kann davon ausgegangen werden, dass in aminreichen Polymernetzwerken fast alle Epoxid-Gruppen reagiert haben. Dafür bleiben viele freie, stark polare NH-Gruppen im Polymernetzwerk zurück, bevorzugt in Form von sekundärer NH-Gruppen.

Der Einfluss des Amin-Überschusses und die Auswirkung der geringeren Vernetzung ist bei EP_1.5_140 und EP_2.0_140 an den deutlich niedrigeren T_g -Werten im Vergleich zum Referenz-EP-Polymer zu erkennen. In beiden EP-Polymeren liegen viele freie NH-Gruppen im Netzwerk vor, denn es herrscht, theoretisch betrachtet, ein Amin-Überschuss von 50% bzw. 100% vor (Modellvorstellung in Kapitel 1.3). Besonders im Netzwerk des EP_2.0_140 mit 100% Amin-Überschuss wird erwartet, dass es zum Großteil aus langen, miteinander verschlungenen Ketten besteht, mit nur wenigen IPDA-Netzwerkknotten, die mit drei oder sogar vier Epoxid-Gruppen reagierten. Dementsprechend niedrig fällt der T_g -Wert aus.

Die Tendenz zur Ausbildung linearer Strukturen wächst mit steigendem, überschüssigem Amin-Anteil eines aminischen Härters [224]. Zu Beginn der Netzwerkbildung stehen, so auch im Fall des IPDA, nur primäre Amin-Gruppen für die Reaktion mit den Epoxid-Gruppen zur Verfügung, die wegen der höheren Nukleophilie und geminderter sterischer Hinderung reaktiver sind als sekundäre Amine (Kapitel 2.3.2). Letzteres gilt besonders bei fortgeschrittener Vernetzung dieser EP-Polymere, wenn die reaktiven Gruppen im Netzwerk gebunden sind. Denn sowohl das Epoxidharz durch die aromatische Bisphenol A-Komponente, welches ein vergleichsweise langes und steifes Kettensegment ist, als auch das IPDA-Molekül, durch den starrgehaltenen zykloliphatischen Ring, sind wenig flexibel, so dass mögliche Zugänge zu den reaktiven Gruppen rein sterisch blockiert sind.

Im Fall des Amin-Unterschusses, EP_0.8_140, ist die T_g -Reduktion von ca. 50K im Ver-

gleich zum EP_1.0_140 viel deutlicher zu beobachten als zur Seite des Amin-Überschusses. Damit ist diese T_g ähnlich der des EP_2.0_140. Die ΔH_{Rkt} des EP_0.8_140 ist im Vergleich zum Referenz-EP-Polymer um ca. 10% gesunken, weil kein vollständiger Umsatz der möglichen Epoxid-Gruppen stattfinden konnte. Das IR-Spektrum des EP_0.8_140 belegt die Aussage (Abbildung A.3). Es zeigt eine deutliche Bande bei $\nu \approx 915\text{cm}^{-1}$, die charakteristisch für Epoxid-Gruppen sind (Deformationsschwingung der Epoxid-Gruppe) (z.B. [226]).

Bei einem 25%igen Epoxid-Überschuss kann davon ausgegangen werden, dass kaum freie NH-Gruppen im Netzwerk vorliegen, dafür aber viele, noch nicht reagierte Epoxid-Gruppen vorhanden sind. Trotz des Überschusses an Epoxid-Gruppen wird aufgrund der relativ niedrigen Härtungstemperatur nur ein geringer Anteil der überschüssigen Epoxid-Gruppen in Veretherungs- bzw. Homopolymerisationsreaktionen reagieren [60, 61].

Der Trend der T_g -Werte der EP_XX_140 ist nicht in der makroskopischen Dichte zu erkennen. Die Dichte sinkt stetig in der gesamten Reihe vom EP_0.8_140 bis hin zum EP_2.0_140, obwohl die Netzwerkdichte ein Maximum beim Amin/EP-Verhältnis von 1.0 bis 1.2 hat. Die Dichteänderungen sind zwar nur gering ausgeprägt, liegen aber in der üblichen Größenordnung von stöchiometrisch variierenden Epoxid-Polymeren [224, 227]. Dies wurde auch von VanLandingham et al. bei einem aminisch gehärteten Epoxid-Polymer mit variierendem Amin/Epoxid-Verhältnissen (von 0.5 bis 2.5) beobachtet. Deren Untersuchungen zufolge ist die makroskopische, bei Raumtemperatur gemessene Dichte nicht direkt mit der Netzwerkdichte zu korrelieren, weil die Eigenschaften im Glaszustand nicht von Netzwerkcharakteristika geprägt sind [224]. Dafür korreliert die gemessene Dichte vielmehr mit der Packung der Netzwerksegmente bzw. mit dem freiem Volumen im Polymernetzwerk [14, 82, 227].

Die Konformation der Netzwerksegmente bei Raumtemperatur entspricht der günstigen Konformation, die sie beim Übergang vom entropieelastischen in den Glaszustand hatten. Die hohen Vernetzungsgrade verhindern eine effizientere Packung des Netzwerks im verglasten Zustand. Je höher T_g , desto größer fällt der Unterschied aus und dies wirkt sich auf das freie Volumen bei Raumtemperatur aus. Im Fall der hochvernetzten Epoxid-Polymere (T_g -Wert \gg RT), ist auch der Anteil an freiem Volumen bei Raumtemperatur größer und resultiert in einer relativ niedrigeren Dichte [14, 82, 228].

Die mit steigendem Amin-Anteil sinkende Dichte kann also ein Indiz für ein größeres freies Volumen in den aminreichen EP-Polymeren im Vergleich zum epoxidreichen oder zum Referenz-EP-Polymer sein.

Die Eigenschaften von Polymeren im entropieelastischen Zustand sind von der Netzwerkdichte geprägt (Kapitel 2.3.4). Um die bisherigen Aussagen über die Netzwerkdichte der EP-Polymere zu unterstützen, kann die Theorie der Kautschukelastizität herangezogen werden. Mit experimentell bestimmten Schermoduli $G_{rub}(T_g + 45\text{K})$ und der Gleichung 2.4 lässt sich eine mittlere Molmasse der Polymerketten zwischen zwei Netzwerkknöten M_c bzw. die Netzwerkdichte C_x auch für die hochvernetzten EP-Polymere berechnen.

In Tabelle 4.4 sind die $G_{rub}(T_g + 45\text{K})$ der EP-Polymere aus Abbildung 4.6 und die daraus berechneten M_c - und C_x -Werte dargestellt. Die M_c -Werte unterstützen die vorgestellten Beobachtungen. EP_1.2_140 unterscheidet sich trotz 20%igem Amin-Überschuss von der Netzwerkdichte her nur wenig vom stöchiometrisch ausgeglichenen EP_1.0_140. Daraus ergibt sich die höchste Netzwerkdichte C_x für diese beiden EP-Polymere. Je mehr Amin im EP-Polymer vorhanden ist, desto weniger hochverknüpft sind die Netzwerkknöten, wie an der starken Erhöhung der berechneten M_c -Werte zu erkennen ist. Ähnliches gilt für EP_0.8_140, wobei das

4.1 Isophorondiamin/Epoxid-Polymere (EP-Polymere)

geringe stöchiometrische Ungleichgewicht des Amin/EP-Verhältnisses sich, bezogen auf C_x , stärker auswirkt als ein geringer Amin-Überschuss.

Wie bereits beschrieben, weisen die Schermoduli aus dem entropieelastischen Zustand $G_{rub}(T_g + 45K)$, und damit auch die C_x -Werte, und T_g der EP_XX_140 den gleichen Trend in Abhängigkeit des Amin/Epoxid-Verhältnisses auf (Abbildung 4.6). Dies bestätigt, dass der T_g -Wert in dieser Arbeit die Netzwerkdicke der EP-Polymere wiedergibt.

Tabelle 4.4: Berechnete mittlere Molmasse der Polymerketten zwischen zwei Netzknoten M_c und Netzwerkdicke C_x der EP_XX_140, ermittelt aus den experimentell bestimmten Schermoduli im entropieelastischen Zustand $G_{rub}(T_g + 45K)$.

EP_XX_140	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0
$G_{rub}(T_g + 45K)[MPa]$	3,48	9,10	8,94	5,37	2,24
$M_c[g/mol]$	1132	479	488	760	1713
$C_x[mol/m^3]$	509	1190	1161	740	325

In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll auch die M_c -Werte der anderen vollständig gehärteten EP-Polymere anzugeben: $M_c(EP_1.0_160) = 514g/mol$ und $M_c(EP_1.0_190) = 445g/mol$. Wie für diese EP-Polymere erwartet, ähneln diese M_c -Werte denen der bereits vorgestellten höchstvernetzten EP-Polymere EP_1.0_140 und EP_1.2_140.

Zum Abschluss dieses Kapitels erfolgt eine theoretische Betrachtung, welche und wie viele polare Gruppen im Polymernetzwerk der EP_XX_140 vorliegen können. Diese Betrachtung ist von Interesse, weil die Vielfalt und die Anzahl der polaren Gruppen Einfluss auf die Wasser-Absorption und auch auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung haben.

Die Berechnungen basieren rein auf den Modellvorstellungen des Netzwerks der EP-Polymere, also auf einer idealen Vernetzung aller Gruppen des Epoxidharzes und des IPDA durch Polyaddition (vergleiche Kapitel 1.3). Davon ausgehend, wird in den jeweiligen Verhältnissen mit den molaren Massen $\bar{M}_{EP} = 374g/mol$ und $M_{IPDA} = 170g/mol$ eine theoretische, mittlere Molmasse der jeweiligen EP-Polymere berechnet. In die Betrachtung der vorhandenen polaren Gruppen werden nur die durch Polyaddition entstandenen OH-Gruppen und die jeweils überschüssigen Epoxid- bzw. NH-Gruppen einbezogen.

Die theoretische, spezifische Menge der vorliegenden polaren Gruppen der EP_XX_140 ist in Abbildung 4.7 abgebildet. Im Vergleich untereinander hat das Referenz-EP-Polymer die kleinste Menge polarer Gruppen pro Gramm EP-Polymer, welche nur die durch Polyaddition gebildeten OH-Gruppen sind. Insgesamt ist die Anzahl an OH-Gruppen in diesen EP-Polymeren annähernd konstant. Die deutlichen Unterschiede bewirken besonders die Anteile der überschüssigen Gruppen, dabei sind insbesondere die wachsende Menge der NH-Gruppen in den aminreichen EP-Polymeren hervorzuheben.

Angesichts der deutlich unterschiedlichen T_g , $G_{rub}(T_g + 45K)$ und auch M_c -Werte der EP_XX_140 kann bestätigt werden, dass unterschiedliche Polymernetzwerke durch die Variation des Amin/EP-Verhältnisses hergestellt werden konnten, wie bereits anhand der Modellvorstellungen (Kapitel 1.3) angenommen wurden.

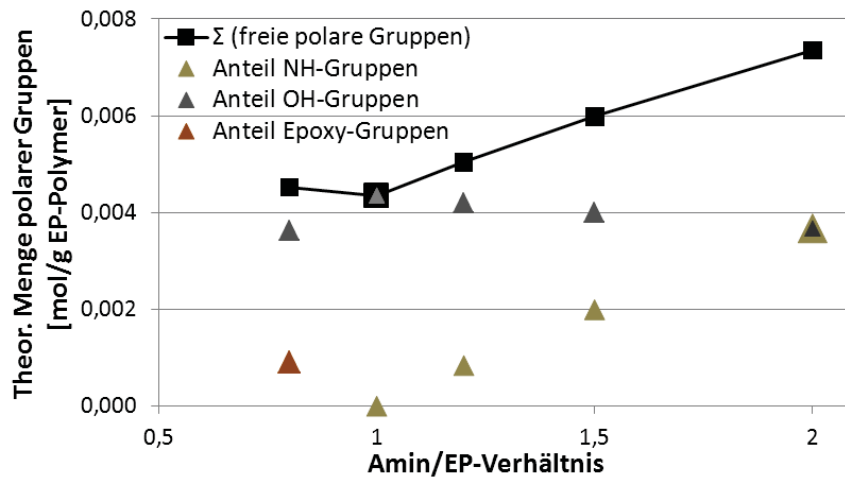


Abbildung 4.7: Theoretische, spezifische Menge der im Polymernetzwerk vorhandenen polaren Gruppen der ideal vernetzten EP-Polymere: OH-Gruppen, die durch die Polyaddition entstehen sowie die überschüssigen, freien NH- und Epoxid-Gruppen.

4.1.3 Wasser-Absorption der EP-Polymere

Wassermoleküle diffundieren in das Polymernetzwerk und können die Eigenschaften und somit die Alterung des Polymers beeinflussen. Das kleine, polare Wassermolekül dient ebenso als Sonde, denn über die absorbierte Wasser-Menge und die Diffusionsgeschwindigkeit können Aussagen über die Eigenschaften des Polymernetzwerks erhalten werden (Kapitel 2.3.5). Wegen der Übersichtlichkeit werden in diesem Kapitel nur die Wasser-Absorption und deren Effekt auf die EP-Polymere mit unterschiedlicher Härtungstemperatur besprochen. Der Einfluss des Amin/EP-Verhältnisses auf die Wasser-Absorption folgt in Kapitel 4.1.4.

Effekt des Härtungsgrades auf die Wasser-Absorption

Für die Messung der Wasser-Absorption wurden dünne, planare, quadratische EP-Polymer-Proben in reinem Wasser bei 55°C ausgelagert (z.B. Abbildung 4.3). Die resultierende Wasser-Aufnahme ist in Abhängigkeit von der Zeit am Beispiel von drei Proben des Referenz-EP-Polymers in Abbildung 4.8 (oben) dargestellt. Diese drei Proben zeigen ein gleiches Verhalten: Innerhalb der ersten hundert Stunden steigt die Wasser-Aufnahme in das EP_1.0_140 stark an. Mit der Auslagerungsdauer nähert sich die Wasser-Absorption einem Sättigungswert an, der nach über 1000 Auslagerungsstunden erreicht wird. Nach ungefähr 1500 Stunden beträgt die absorbierte Wasser-Menge im EP_1.0_140 $m_{exp,55} = 1,98 \pm 0,06 wt\%$.

In Abbildung 4.8 (unten) ist die Wasser-Absorption gegen den Quotienten aus $(Zeit)^{0,5}$ und halber Probendicke aufgetragen. Diese Auftragung stellt den Verlauf der Wasser-Absorption zum einen unter Berücksichtigung der Probendicke dar und zum anderen ermöglicht sie die Beurteilung, ob die Wasser-Diffusion mit dem Fick'schen Diffusionsverhalten beschrieben werden kann (Kapitel 2.3.5).

Der experimentelle Verlauf der Wasser-Absorption in EP_1.0_140 entspricht den Kriterien des Fick'schen Diffusionsverhaltens: Zu Beginn des Experiments weist die Wasser-Aufnahme bei dieser Auftragung eine lineare Abhängigkeit auf, die nach einer endlichen Zeit einen be-

4.1 Isophorondiamin/Epoxid-Polymere (EP-Polymere)

stimmten Sättigungswert erreicht. Die an die experimentellen Daten angepasste Kurve nach dem Fick'schen Diffusionsmodell ist ebenfalls in der Abbildung 4.8 (unten) dargestellt und weist in dem dargestellten Zeitraum genügend gute Übereinstimmung auf, um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

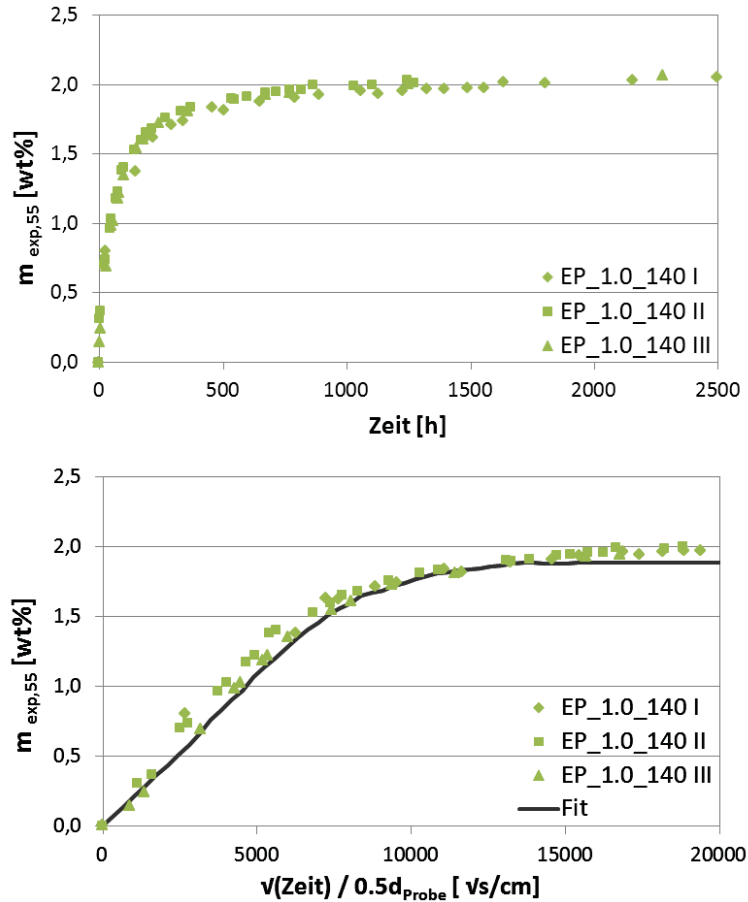


Abbildung 4.8: Wasser-Absorption bei 55°C des EP_1.0_140 in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer in drei Proben des EP_1.0_140 (oben) und Darstellung der Wasser-Absorption gegen $(Zeit)^{0,5}/0,5d_{Probe}$ (unten).

In Abbildung 4.9 sind die Wasser-Absorptionskurven bei 55°C von je zwei Proben des EP_1.0_160 sowie des EP_1.0_190 im Vergleich zum oben vorgestellten EP_1.0_140 dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind die angepassten Graphen nach dem Fick'schen Diffusionsmodell nicht gezeigt. Die drei EP-Polymere weisen im Wasser-Absorptionsverhalten große Ähnlichkeit zueinander auf. Die Sättigung erreichen EP_1.0_160 bei $m_{exp,55} = 2,18 \pm 0,03wt\%$ und EP_1.0_190 bei $m_{exp,55} = 2,02 \pm 0,03wt\%$.

In Abbildung 4.10 ist die Wasser-Aufnahme der nicht vollständig gehärteten EP-Polymere EP_1.0_60 und EP_1.0_100 am Beispiel von jeweils zwei Proben dargestellt. Sie haben im Gegensatz zu den vollständig gehärteten EP-Polymeren (z.B. EP_1.0_140) zu Beginn der Wasser-Absorption eine lineare Zeitabhängigkeit, erreichen jedoch keinen Sättigungsgesamt in endlicher Zeit. Bei beiden unvollständig gehärteten EP-Polymeren steigt die Wasser-

4 EP-Polymervariationen & deren Einfluss auf die C-Faser/Polymermatrix-Adhäsion

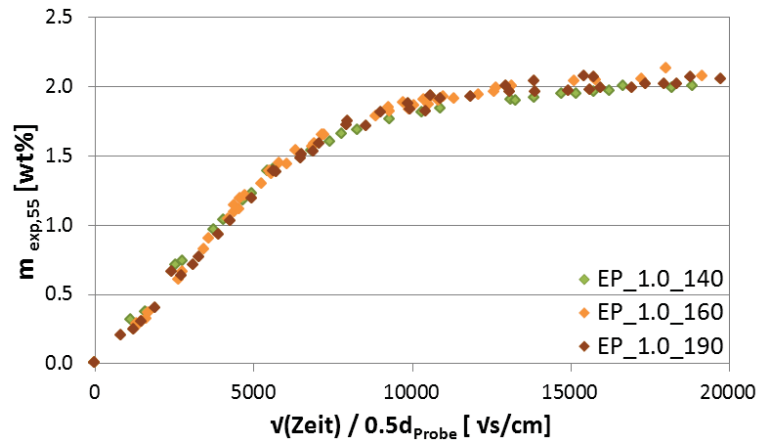


Abbildung 4.9: Wasser-Absorption bei 55°C der vollständig gehärteten EP_1.0_160 und EP_1.0_190 im Vergleich zum EP_1.0_140.

Aufnahme mit der Auslagerungsdauer deutlich an. Daher ist eine Beschreibung der Ergebnisse der Wasser-Absorption mit dem Fick'schen Diffusionsmodell nicht sinnvoll. Im Vergleich zu EP_1.0_140 hat EP_1.0_60 nach ca. 1500 Stunden Wasser-Auslagerung bei 55°C ca. 10% mehr Wasser ($m_{exp,55} = 2,21 \pm 0,03 wt\%$) absorbiert, während EP_1.0_100 ca. 10% weniger ($m_{exp,55} = 1,79 \pm 0,04 wt\%$) aufnimmt.

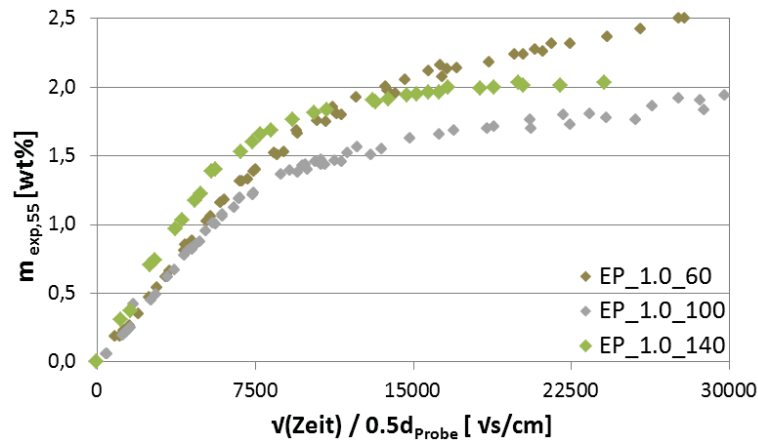


Abbildung 4.10: Wasser-Absorption bei 55°C der unvollständig gehärteten EP-Polymere EP_1.0_60 und EP_1.0_100 im Vergleich zum EP_1.0_140.

Wie in den Abbildungen 4.8 und 4.9 lässt sich die Wasser-Absorption in die gehärteten EP-Polymere mit dem Fick'schen Diffusionsmodell beschreiben. Mit den Gleichungen 2.6 und 2.7 wurden der Diffusionskoeffizient D_{55} und die maximale Wasser-Absorption M_{55}^{∞} errechnet. Diese beiden Parameter sind mit den experimentell ermittelten absorbierten Wasser-Mengen $m_{exp,55}$ (nach ca. 1500 Stunden) in der folgenden Tabelle 4.5 zusammengefasst. Der Diffusionskoeffizient des EP_1.0_140 beträgt $D_{55} = 9,6 \times 10^{-9} cm^2/s$. Die D_{55} der beiden anderen EP-Polymere sind nur ungefähr 10% größer. Die errechneten M_{55}^{∞} der drei vollständig gehärteten EP-Polymere liegen nur wenig unter dem jeweiligen experimentellen $m_{exp,55}$ -Wert

4.1 Isophorondiamin/Epoxid-Polymere (EP-Polymere)

(z.B. $m_{exp,55} = 1,98wt\%$ und $M_{55}^{\infty} = 1,89wt\%$ für EP_1.0_140).

Tabelle 4.5: Experimentell bestimmte Wasser-Absorption $m_{exp,55}$ nach ca. 1500 Stunden aller EP_1.0_YY, die Diffusionskoeffizienten D_{55} sowie maximale Wasser-Aufnahme M_{55}^{∞} der vollständig gehärteten EP-Polymere aus der Anpassung nach dem Fick'schen Diffusionsmodell. ΔT_g ergibt sich aus der Differenz von $T_g(55^{\circ}C)$ (nach ca. neun Wochen Auslagerung in Wasser bei $55^{\circ}C$) und $T_g(\text{trocken})$.

EP_1.0_YY	60	100	140	160	190
$m_{exp,55}[wt\%]$	$2,21 \pm 0,03$	$1,79 \pm 0,04$	$1,98 \pm 0,06$	$2,18 \pm 0,03$	$2,02 \pm 0,03$
Sättigung	nein	nein	ja	ja	ja
$D_{55}[cm^2/s]$	kein Fit	kein Fit	$9,6 \times 10^{-9}$	$10,5 \times 10^{-9}$	$10,9 \times 10^{-9}$
$M_{55}^{\infty}[wt\%]$			1,89	2,05	1,98
$T_g(\text{trocken}) [^{\circ}C]$	85	119	145	145	149
$T_g(55^{\circ}C) [^{\circ}C]$	106	114	126	130	132
$\Delta T_g [K]$	+21	-5	-19	-15	-17

Die Anwesenheit von Wassermolekülen im EP-Polymer kann sich auf den T_g -Wert und andere Eigenschaften auswirken (Kapitel 2.3.5). In Tabelle 4.5 sind die T_g -Werte der wassergesättigten EP_1.0_YY vorgestellt. Messungen der nicht wassergesättigten EP_1.0_60 und EP_1.0_100 sind wegen der Vergleichbarkeit ebenfalls nach ca. 1500 Auslagerungsstunden durchgeführt worden.

Der T_g -Wert der vollständig gehärteten, wassergesättigten EP-Polymere liegt niedriger als der jeweilige Wert im trockenen Zustand. Die Differenz ΔT_g zwischen dem wassergesättigten Zustand und dem Ausgangszustand beträgt -19 bis $-15K$. Auch EP_1.0_100 weist mit $T_g(55^{\circ}C) = 114^{\circ}C$ eine niedrigere T_g im Wasser enthaltenen Zustand als im Trockenen auf. $\Delta T_g = -4K$ fällt jedoch deutlich kleiner aus. Dagegen ist bei EP_1.0_60 ein gegenteiliger Effekt zu beobachten. Nach neun Wochen Auslagerung in Wasser bei $55^{\circ}C$ ist T_g um $\Delta T_g = 21K$ größer als vor der Auslagerung.

Der Härungsgrad der EP-Polymere, ob vollständig oder unvollständig gehärtet hat einen Einfluss auf das Wasser-Absorptionsverhalten bei $55^{\circ}C$.

Die drei vollständig gehärteten EP-Polymere EP_1.0_140, EP_1.0_160 sowie EP_1.0_190 sind mit $m_{exp,55} \approx 2wt\%$ wassergesättigt. Die Wasser-Absorption lässt sich im vorgestellten Beobachtungszeitraum mit dem Fick'schen Diffusionsmodell beschreiben und die Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle ist annähernd gleich. Die höheren Härungstemperaturen ($160^{\circ}C$ bzw. $190^{\circ}C$) im Vergleich zu $140^{\circ}C$ des Referenz-EP-Polymers haben keinen deutlichen Effekt auf $m_{exp,55}$ oder D_{55} .

Der Sättigungsgehalt von wenigen Gewichtsprozenten Wasser ist typisch für vollständig gehärtete Epoxid-Polymere. In der Literatur sind für aminisch gehärtete, stöchiometrisch ausgeglichene Epoxid-Polymere sowohl größere als auch kleinere Diffusionsparameter zu finden [87, 89, 96, 229]: Wang et al. fanden für die Wasser-Absorption von Epoxid-Polymeren, die mit drei verschiedenen aromatischen Aminen gehärtet wurden, die Diffusionsparameter $D_{35} = 3,7$ bis $6,2 \times 10^{-9} cm^2/s$ und $m_{35} = 1,7$ bis $3,3wt\%$ [92]. Diamant et al. haben bei

einem mit m-PDA¹ gehärteten Epoxid-Polymer eine Wasser-Aufnahme von $m_{55} = 3,1wt\%$ mit $D_{55} = 5,5 \times 10^{-9} cm^2/s$ gemessen [71].

Wie in Kapitel 2.3.5 beschrieben, beeinflusst eine ganze Reihe von Einflüssen die Diffusionsparameter. Die untersuchten EP-Polymere unterscheiden sich nicht in den Monomeren. Aufgrund der Wasser-Absorptionsexperimente lässt sich schlussfolgern, dass die Polymernetzwerke vom Aufbau, d.h. der Vernetzung, der Anzahl und Art der vorhandenen polaren Gruppen und dem freien Volumen sich sehr ähneln. Dies passt auch zu den bereits vorgestellten Modellvorstellungen der stöchiometrisch ausgeglichenen EP-Polymere mit einem maximalen Härtingsgrad. Die niedrigere T_g der wassergesättigten, gehärteten EP-Polymere zeigt, dass die Wassermoleküle im Polymernetzwerk einen plastifizierenden Effekt haben [15, 107, 230]. Für diesen Effekt sind die Wassermoleküle verantwortlich, die als gebunden gelten, also mit polaren, hydrophilen Gruppen im Polymernetzwerk über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken (Kapitel 2.3.5).

Die Wasser-Absorption in unvollständig gehärtete EP-Polymere ist komplexer als die in gehärtete EP-Polymere. EP_1.0_60 und EP_1.0_100 zeigen ein Nicht-Fick'sches Diffusionsverhalten, denn es stellt sich keine Sättigung in endlicher Zeit ein. Zudem nehmen sie unterschiedlich viel Wasser auf, was möglicherweise auf die unterschiedlichen Härtingsgrade der beiden trockenen EP-Polymere zurückzuführen ist.

Unvollständig gehärtete Epoxid-Polymere erreichen häufig keine Wasser-Sättigung [103, 231]. Die plastifizierende Wirkung der absorbierten Wassermoleküle führt zu einer höheren Beweglichkeit der Netzwerksegmente und ermöglicht somit Nachhärtungsreaktionen noch nicht umgesetzter, reaktiver Gruppen, auch bei der im Vergleich zur Härtungstemperatur niedrigeren Auslagerungstemperatur. Anhand des T_g -Werts lässt sich eine Nachhärtung beobachten. [76, 117, 232].

EP_1.0_60 hat nach der Härtung bei 60°C einen Umsatz von ca. 90% erreicht und enthält weiterhin ausreichend viele reaktive Gruppen im Netzwerk, die eine Nachhärtung eingehen können. Die Nachhärtung des EP_1.0_60_55 ist an der um $\Delta T_g = 21K$ erhöhten T_g zu erkennen, wie sie nach neun Wochen Wasser-Auslagerung zu messen ist. Die thermische Beanspruchung der hydrothermischen Auslagerung bei 55°C liegt so nahe an der ursprünglichen Härtungstemperatur, dass auch eine thermische Nachhärtung des EP-Polymers naheliegt. Daher wurde EP_1.0_60 zusätzlich trocken bei 55°C gelagert, um den Unterschied zwischen der thermischen und der hydrothermischen Auslagerung festzustellen. Die Auswirkungen der thermischen Auslagerung auf den T_g -Wert sind in Tabelle 4.6 angegeben.

Die rein thermische Nachhärtung des EP_1.0_60 ist tatsächlich zu beobachten. Nach vier Wochen Auslagerung bei 55°C beträgt $T_g(4 \text{ Wochen}) = 93^\circ C$ und nach einem Jahr $T_g(1 \text{ Jahr}) = 101^\circ C$. Nach einem Jahr bei 55°C steigt der Umsatz von ursprünglich 90% auf 95%.

Der $T_g(55^\circ C)$ -Wert des neun Wochen hydrothermisch gelagerten EP_1.0_60 ist trotz des plastifizierenden Effekts des absorbierten Wassers um 5K höher als der $T_g(1 \text{ Jahr})$ -Wert des thermisch ausgelagerten EP-Polymers. Die Anwesenheit von Wasser in dem unvollständig gehärteten EP-Polymer hat daher neben dem plastifizierenden Effekt eine nachhärtende Wirkung, der sich auf die T_g stärker auswirkt als eine rein thermische Auslagerung.

Der T_g -Wert des trockenen EP_1.0_100 liegt 60K über der Auslagerungstemperatur (55°C), daher ist eine thermische Nachhärtung eher auszuschließen. Die T_g -Erniedrigung im wasser-

¹m-Phenylendiamin

Tabelle 4.6: T_g des EP_1.0_60 bei thermischer Auslagerung (trocken) bei 55°C (gemessen mit DSC).

EP_1.0_60	$T_g(55^\circ\text{C})(\text{trocken})[^\circ\text{C}]$	$\Delta H_{Rest}[J/g]$	Umsatz
Frisch hergestellt	85	43	90%
Nach 4 Wochen bei 55°C	93	35	92%
Nach 1 Jahr bei 55°C	101	22	95%

enthaltenen EP_1.0_100 ist im Vergleich zum trockenen EP-Polymer mit 4K deutlich kleiner als diejenige der gehärteten EP-Polymere, was auf eine Nachvernetzung des Polymernetzwerks während der Wasser-Absorption schließen lässt.

4.1.4 Einfluss des Amin/EP-Verhältnisses auf die Wasser-Absorption

In diesem Kapitel wird das Wasser-Absorptionsverhalten (bei 55°C) der EP-Polymere mit verschiedenen Amin-Anteilen vorgestellt. Wie bereits beschrieben, besitzen diese EP-Polymere besonders stark voneinander unterschiedliche Netzwerkdichten. Den theoretischen Überlegungen der Modellvorstellung der Polymernetzwerke zufolge, haben die EP-Polymere zudem unterschiedliche chemische Gruppen im Polymernetzwerk, die Unterschiede in der Wasser-Aufnahme verursachen können. Im späteren Teil dieses Kapitels wird zusätzlich das Desorptionsverhalten des Wassers bei 55°C und die temperaturabhängige Wasser-Absorption der EP_XX_140 vorgestellt.

Wasser-Absorption bei 55°C

In Abbildung 4.11 ist die Wasser-Absorption der EP-Polymere bei 55°C gegen die Auslagerungszeit (als $(Zeit)^{0,5}/0,5d_{Probe}$) aufgetragen. Die Absorptionskurven unterscheiden sich im absorbierten Wasser-Gehalt auffällig voneinander. Bis ca. 850 Stunden der Auslagerung (entspricht ca. $10000\sqrt{s}/cm$) zeigt sich für alle fünf EP-Polymere der Trend, dass je höher der Amin-Anteil eines EP-Polymers ist, desto mehr Wasser absorbiert es.

Vom Referenz-EP-Polymer hin zu steigendem Amin/EP-Verhältnis steigt die im EP-Polymer absorbierte Wasser-Menge von $m_{exp,55} = 1,98 \pm 0,06wt\%$ für EP_1.0_140 um mehr als das Doppelte auf $m_{exp,55} = 4,57 \pm 0,09wt\%$ für EP_2.0_140. Außerdem tritt bei diesen vier EP-Polymeren eine Wasser-Sättigung ein, die sich mit erhöhtem Amin/EP-Verhältnis zu späteren Zeitpunkten einstellt. Die jeweils zugehörigen, an die experimentellen Werte angepassten Graphen nach dem Fick'schen Diffusionsmodell sind auch in der Abbildung 4.11 gezeigt und weisen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf.

EP_0.8_140 bildet die Ausnahme von dem oben erwähnten Trend, denn die Wasser-Aufnahme führt zu keiner Sättigung in dem untersuchten Auslagerungszeitraum. Nach ca. 1000 Stunden Wasser-Auslagerung (ca. $20000\sqrt{s}/cm$) überschreitet der Wasser-Gehalt $m_{exp,55} = 2,0wt\%$ und nimmt somit mehr Wasser auf als EP_1.0_140. EP_0.8_140 zeigt daher ein Nicht-Fick'sches Diffusionsverhalten.

Als einziges epoxidreiches EP-Polymer unterscheidet es sich im Wasser-Absorptionsverhalten von den anderen EP-Polymeren und wird daher im Verlauf des Kapitels häufig getrennt von den vier anderen EP_XX_140 behandelt.

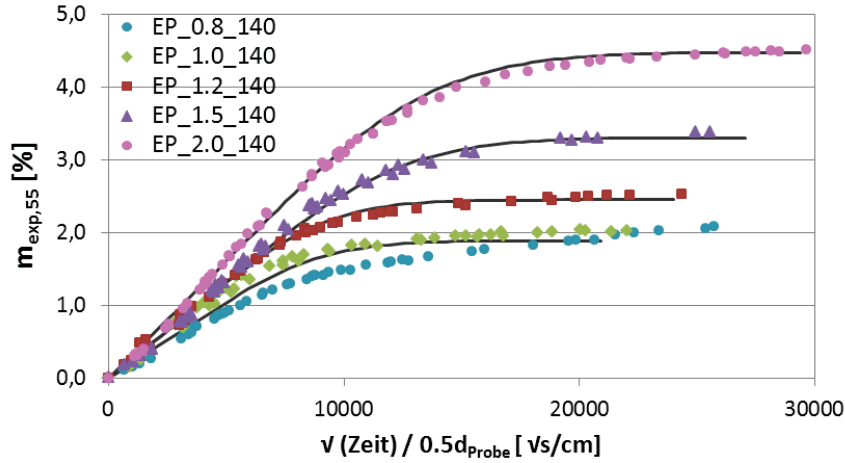


Abbildung 4.11: Wasser-Absorption bei 55°C der fünf EP-Polymere unterschiedlicher Amin/EP-Verhältnisse als Auftragung gegen $(\text{Zeit})^{0,5}/0,5d_{\text{Probe}}$ (jeweils zwei Proben dargestellt).

Die Ergebnisse der Quellung, der Wasser-Absorption und die daran angepassten Parameter nach dem Fick'schen Diffusionsmodell sind in Tabelle 4.7 notiert. Darunter sind die T_g der wassergesättigten EP-Polymere im Vergleich zu den ursprünglichen Werten angegeben.

Der Effekt der absorbierten Wassermoleküle auf das Polymernetzwerk lässt sich mit T_g gut untersuchen. Die T_g -Werte der wassergesättigten EP-Polymere weisen bis auf EP_0.8_140 einen um ca. $\Delta T_g \approx -22K$ niedrigeren Wert als im trockenen Zustand auf. Die Unterschiede von $\Delta T_g = 19$ bis $24K$ sind wegen der typischen Standardabweichung der T_g -Werte von wenigen Kelvin bei Epoxid-Polymeren zu vernachlässigen. Die Differenz der T_g -Erniedrigung wird häufig bei stöchiometrisch ausgeglichenen und auch bei aminreichen Epoxid-Polymeren beobachtet und ist typisch für die plastifizierende Wirkung der Wassermoleküle [85, 107, 108]. Interessanterweise weist der absolute ΔT_g -Wert keine Abhängigkeit vom Amin/EP-Verhältnis und daraus folgend, auch nicht vom absorbierten Sättigungsgehalt auf. Relativ betrachtet, ergibt sich dennoch ein deutlicher Unterschied, denn ΔT_g des EP_2.0_140 entspricht einem Absinken um 25%, während im Referenz-EP-Polymer die Absenkung nur 15% vom ursprünglichen Level ausmacht.

EP_0.8_140 erreicht keinen wassergesättigten Zustand. Der T_g -Wert ändert sich mit der Zeit und daher sind in Tabelle 4.7 zwei Werte angegeben. Der erste Wert, gemessen nach 850 Stunden (ca. $10000\sqrt{s}/\text{cm}$) Auslagerung, ist interessant, weil nach dieser Zeit die Steigung der Absorptionskurve immer kleiner wird und falls EP_0.8_140 eine Wasser-Sättigung erreichen würde, würde diese ungefähr zu diesem Zeitpunkt auftreten. Im Vergleich zum trockenen Zustand beträgt $\Delta T_g = -7K$, die auf die Plastifizierung durch die absorbierten Wassermoleküle zurückzuführen ist. Die Differenz fällt vergleichsweise gering aus. Nach einem Jahr Wasser-Auslagerung beträgt $T_g = 96^\circ\text{C}$ und erreicht, trotz absorbierten Wassers, den T_g -Wert des trockenen Zustands. Diese Erhöhung der T_g ist ein Zeichen für eine weitere Vernetzung im Polymer. Es ist bekannt, dass die Anwesenheit von Wassermolekülen in epoxidreichen Epoxid-Polymeren weitere Reaktionen ermöglicht, die bei einer rein thermischen Auslagerung nicht stattfinden würden [100, 107]. Weil diese Vernetzung der epoxidreichen Polymere schon

4.1 Isophorondiamin/Epoxid-Polymere (EP-Polymere)

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Auslagerung bei 55°C der EP_XX_140: Experimentell bestimmte Wasser-Absorption $m_{exp,55}$ und Längenänderung $\Delta l_{exp,55}$, maximale Wasser-Absorption M_{55}^{∞} und Diffusionskoeffizient D_{55} aus der Anpassung nach dem Fick'schen Diffusionsmodell sowie T_g der wassergesättigten EP-Polymere.

EP_XX_140	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0
$m_{exp,55}[wt\%]$	$2,12 \pm 0,05$	$1,98 \pm 0,06$	$2,60 \pm 0,04$	$3,48 \pm 0,04$	$4,57 \pm 0,09$
$\Delta l_{exp,55}[\%]$	0,49	0,40	0,55	0,76	/
gemessen nach	ca. 1500h	ca. 1500h	ca. 1500h	ca. 2500h	ca. 2500h
Sättigung	nein	ja	ja	ja	ja
$D_{55}[cm/s^2]$	kein Fit	9.6×10^{-9}	9.0×10^{-9}	5.0×10^{-9}	4.1×10^{-9}
$M_{55}^{\infty}[wt\%]$		1,89	2,46	3,31	4,48
$T_g(\text{trocken}) [^{\circ}C]$	93	146	145	119	97
$T_g(55^{\circ}C)[^{\circ}C]$	$86^a/96^b$	124	121	94	75
$\Delta T_g[K]$	$-7/+3$	-22	-24	-19	-22

^aca. 800h Auslagerung

^bca. einem Jahr Auslagerung

zu Beginn der Wasser-Auslagerung stattfinden kann, fällt die gemessene T_g -Absenkung geringer als bei stöchiometrisch ausgeglichen oder gar aminreichen Epoxid-Polymeren aus [96, 107].

Die experimentell bestimmte, maximale Wasser-Absorption $m_{exp,55}$ für jedes EP_XX_140 ist zusätzlich graphisch in der Abbildung 4.12 gezeigt. Bei der Wasser-Absorption ist zudem ein Quellen der EP-Polymere zu beobachten, deren Effekt als Längenänderung Δl im Diagramm dargestellt sind.

Beide gemessenen Größen haben ein Minimum beim stöchiometrisch ausgeglichenen Amin/EP-Verhältnis. Zu höheren Amin/EP-Verhältnissen hin steigt sowohl die Wasser-Aufnahme $m_{exp,55}$ als auch die Längenänderung $\Delta l_{exp,55}$ im gleichen Maße. EP_1.2_140 bzw. EP_1.5_140 haben um ca. 30% bzw. ca. 80% größere $m_{exp,55}$ - und auch $\Delta l_{exp,55}$ -Werte als das Referenz-EP-Polymer. Die Wasser-Aufnahme des EP_2.0_140 ist sogar um den Faktor 2,3 größer als für EP_1.0_140.

Als dritte Kenngröße ist in Abbildung 4.12 der Diffusionskoeffizienten D_{55} der EP_XX_140, die eine Wasser-Sättigung erreichen, in Abhängigkeit des Amin/EP-Verhältnisses abgebildet. Vom Referenz-EP-Polymer aus betrachtet, sinkt der D_{55} -Wert stetig mit wachsendem Amin-Anteil.

Die drei diskutierten Größen sind in Abbildung 4.12 zusammengefasst, um den Zusammenhang zwischen $m_{exp,55}$, $\Delta l_{exp,55}$ und D_{55} und dem Amin/EP-Verhältnis ≥ 1.0 der EP-Polymere zu verdeutlichen. So absorbiert ein EP-Polymer mit steigendem Amin/EP-Verhältnis mehr Wasser, es quillt stärker und die Wasser-Diffusion findet gleichzeitig langsamer statt.

Die beobachteten Trends des absorbierten Wasser-Gehalts $m_{exp,55}$ als auch der Diffusionsgeschwindigkeit D_{55} des Referenz-EP-Polymers und der aminreichen EP-Polymere können auf chemische Eigenschaften, polare Gruppen im Netzwerk, und auch auf physikalische Eigenschaften, wie die Netzwerkdichte bzw. das freie Volumen, zurückgeführt werden. Es ist

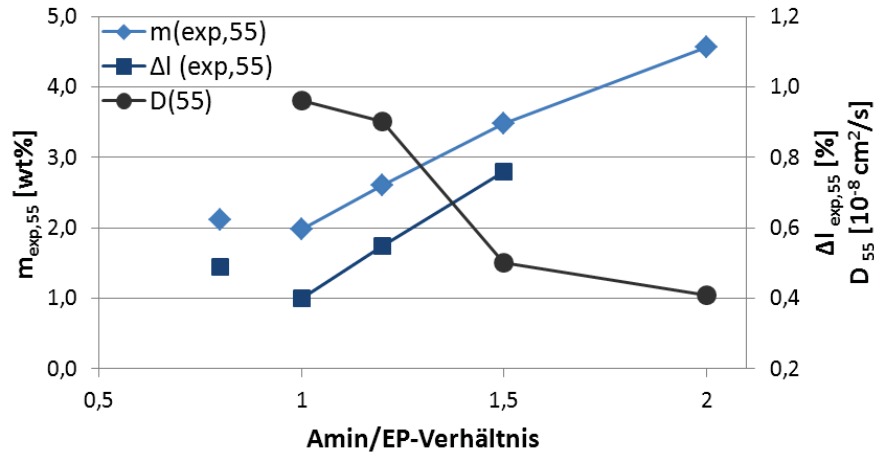


Abbildung 4.12: Wasser-Aufnahme $m_{exp,55}$, Längenänderung $\Delta l_{exp,55}$ und Diffusionskoeffizient D_{55} der EP_XX_140.

bekannt, dass absorbierte Wassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen mit hydrophilen, polaren Gruppen im Netzwerk ausbilden, die dann als gebundenes Wasser gelten oder dass sie als freie Wassermoleküle vorliegen (Kapitel 2.3.5). Beide Absorptionsarten treten gleichzeitig auf und eine Unterscheidung nur aufgrund von Absorptionsexperimenten ist schwierig, da die aufgezählten Faktoren voneinander abhängig sind. Dennoch werden in der folgenden, detaillierten Diskussion die Ergebnisse der Absorptionsexperimente getrennt voneinander, in Abhängigkeit der drei Faktoren, dargestellt und betrachtet, um so Trends wieder zu finden.

Stark polare Gruppen im Polymernetzwerk der EP-Polymere sind bevorzugte Wechselwirkungsplätze für Wassermoleküle. Dazu gehören z.B. sekundäre Hydroxyl-Gruppen, die durch die Epoxid-Ringöffnungsreaktion des EP mit dem aminischen Härter entstehen, oder aminische Gruppen, besonders die primären oder sekundären NH-Gruppen, die im Netzwerk bei überschüssigem Einsatz von aminischen Härtern übrig bleiben. In Abbildung 4.13 sind $m_{exp,55}$, $\Delta l_{exp,55}$ sowie D_{55} in Abhängigkeit der Menge vorhandener polarer Gruppen im Polymernetzwerk dargestellt².

Die Trends sind für alle EP_XX_140 eindeutig, auch inklusive EP_0.8_140. Je größer die Anzahl polarer Gruppen ist, desto höher ist $m_{exp,55}$ und desto ausgeprägter ist $\Delta l_{exp,55}$. D_{55} wird jedoch kleiner. Die Anzahl der polaren Gruppen steigt besonders in den aminreichen EP-Polymeren wegen der überschüssigen NH-Gruppen.

Die hohe Anzahl polarer Gruppen im EP-Polymer ermöglicht einen hohen Sättigungsgehalt und dieser wird auch beobachtet. Mit diesen polaren Gruppen wechselwirken die Wassermoleküle jedoch stark und mindern so die Beweglichkeit der Wassermoleküle im Netzwerk. Dementsprechend wird eine langsame Wasser-Diffusion beobachtet. Aufgrund der beobachteten, verminderten Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle in den aminreichen EP-Polymeren mit hohem Wasser-Gehalt kann ausgeschlossen werden, dass diese EP-Polymere von mikroskaligen Rissen durchzogen sind und nur durch diese den jeweils hohen Wasser-Gehalt aufnehmen können, wie es bspw. von Grave et al. beobachtet wurde [85].

Den im Netzwerk durch Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen Wassermolekülen wird der

²Berechnet aufgrund theoretischer Überlegungen und in Kapitel 4.1.2 und Abbildung 4.7 vorgestellt.

4.1 Isophorondiamin/Epoxid-Polymere (EP-Polymere)

quellende Effekt zugeschrieben, weil diese die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten stören (Kapitel 2.3.5). Die mit steigender Anzahl polarer Gruppen im EP-Polymer steigende Quellung zeigt, dass die Wassermoleküle mit den polaren Gruppen zusammenhängen und dass die EP-Polymere im stöchiometrischen Ungleichgewicht ein besseres Quellvermögen besitzen, z.B. durch flexiblere Netzwerkstrukturen.

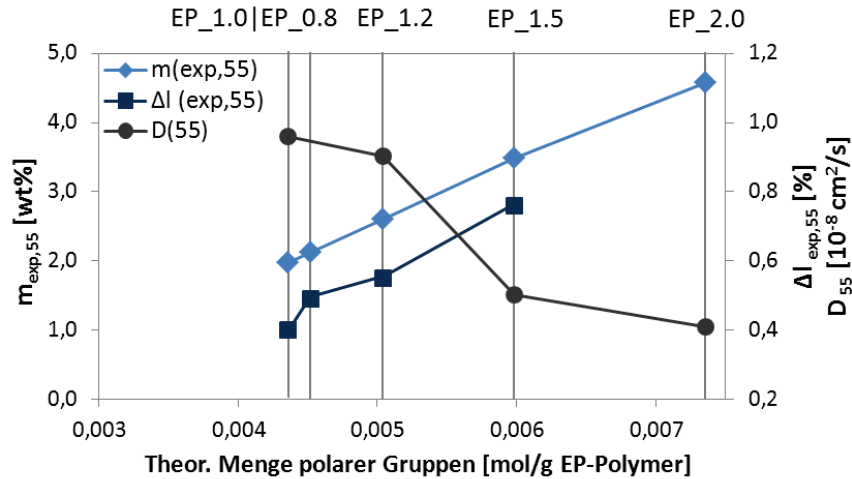


Abbildung 4.13: Wasser-Absorptionsergebnisse der EP_XX_140 in Abhängigkeit von der berechneten Menge polarer Gruppen im Polymernetzwerk.

In Abbildung 4.14 sind die eben vorgestellten Ergebnisse in Abhängigkeit von der Netzwerkdicke, repräsentiert durch T_g , dargestellt. Es wurde bereits festgestellt, dass sich die T_g -Werte der wassergesättigten EP-Polymere relativ zueinander nicht ändern, daher spiegelt der T_g -Wert der trockenen EP-Polymere auch die Netzwerkdicke in wassergesättigten EP-Polymeren gut wider.

Aus der Darstellung lässt sich nur bedingt eine Abhängigkeit der Absorptionsparameter von der Netzwerkdicke folgern. Generell wird zwar beobachtet, dass je offener das Netzwerk verknüpft ist, desto mehr Wassermoleküle werden aufgenommen. Das weniger stark vernetzte EP-Polymer hat auch eine stärkere Quellung. Beide Beobachtungen sind plausibel, da ein weniger dichtes Netzwerk sich an die Anwesenheit der Wassermoleküle anpassen kann. Die Unterschiede zwischen EP_1.0_140 und EP_1.2_140 sind jedoch sprunghaft, da beide EP-Polymere sich kaum in der Netzwerkdicke, wohl aber stark im Sättigungsgehalt unterscheiden. Zudem ist es unerwartet, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle mit geringerer Netzwerkdicke sinkt, wenn eine rein sterisch, von der Netzwerkdicke dominierte Wasserdiffusion angenommen wird. Daher wird die Wasser-Diffusion von einem zusätzlichen Faktor geprägt sein. Als mögliche Ursache wurde im vorherigen Abschnitt die Anwesenheit einer großen Anzahl polarer Gruppen in den wenig dichten Netzwerken zugesprochen.

Im Fall von EP_0.8_140 sind trotz vergleichsweise niedriger Netzwerkdicke die Werte $m_{exp,55}$ und $\Delta l_{exp,55}$ viel zu niedrig, um zu den Trends des Referenz-EP-Polymers oder der aminreichen EP-Polymeren zu passen. Auch dieses Verhalten lässt sich nicht mit der Netzwerkdicke erklären.

Die Experimente zur Wasser-Absorption wurden weit unterhalb der T_g durchgeführt und

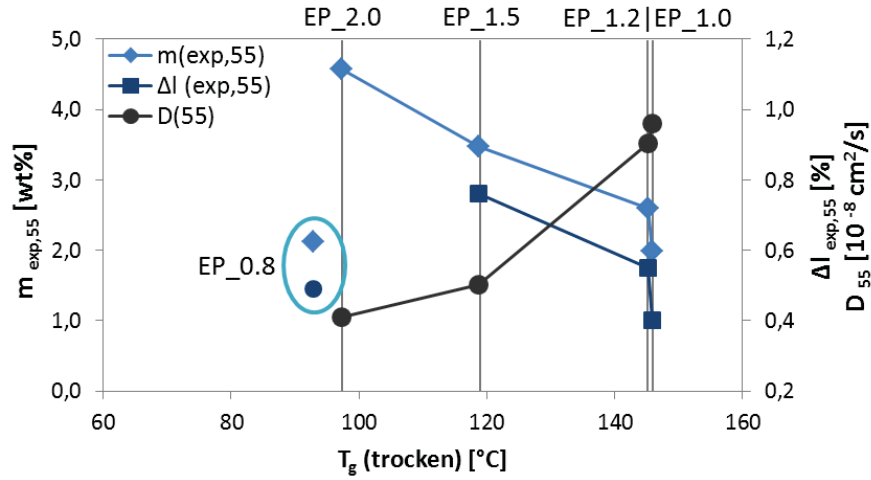


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der Wasser-Absorptionsergebnisse der EP_XX_140 von der Netzwerkdichte (als T_g).

wie bereits im Kapitel 4.1.2 angemerkt, entsprechen die Eigenschaften eines Polymers im Glaszustand nicht unbedingt den Netzwerkcharakteristika, sondern viel mehr der Packung der Netzwerksegmente (Kapitel 4.1.5). Daher sind die Werte der $m_{exp,55}$, $\Delta l_{exp,55}$ sowie D_{55} der EP_XX_140 in Abbildung 4.15 in Abhängigkeit der makroskopischen Dichte, bzw. deren Kehrwert, dem spezifischen Volumen der trockenen EP_XX_140 aufgetragen, die im Glaszustand gemessen wurde.

Im Allgemeinen sind folgende Trends zu beobachten: Mit steigendem spezifischen Volumen (korrespondiert einem steigenden Amin-Anteil) steigen $m_{exp,55}$ und $\Delta l_{exp,55}$ während D_{55} sinkt.

Das höhere spezifische Volumen mit steigendem Amin-Anteil der EP-Polymere ist ein Indiz für mehr freies Volumen (bei Temperaturen unter T_g) und das kann für die Wasser-Absorption relevant. Der steigende absorbierte Wasser-Gehalt spricht für ein größeres freies Volumen in den EP-Polymeren. Doch obwohl die Indizien zeigen, dass das freie Volumen steigt, sinkt der D_{55} -Wert mit steigendem Amin-Anteil im EP-Polymer. Die Wasserdiffusion ist demnach nicht vom physikalischen vorhandenen Raum geprägt.

Diese Schlussfolgerung ist gegensätzlich zu dem Fall, der z.B. von Grave et al. beobachtet wurde, nämlich dass bei einem mit aliphatischem Amin gehärteten Epoxid-Polymer sowohl der Wasser-Gehalt als auch die Diffusion mit steigendem Amin-Gehalt größer wird. Dies wurde mit entstehenden Mikrorissen im Epoxid-Polymer erklärt [85].

Aufgrund dieser Beobachtungen lässt sich zusammenfassen, dass die Diffusion D_{55} von Wasser eindeutig stark von der Anwesenheit und der Menge der polaren Gruppen im Polymernetzwerk geprägt ist. Auch der absorbierte Wasser-Gehalt $m_{exp,55}$ ist abhängig von der Anzahl der vorhandenen polaren Gruppen. Dennoch ist anzunehmen, dass $m_{exp,55}$ zusätzlich mit dem freien Volumen im Netzwerk gekoppelt ist. Eine eindeutige Interpretation oder eine Bestimmung zu welchem Anteil die polaren Gruppen bzw. das freie Volumen den Sättigungsgehalt in den EP-Polymeren prägt, ist mit den vorliegenden Ergebnissen und der daraus folgenden Diskussion nicht möglich.

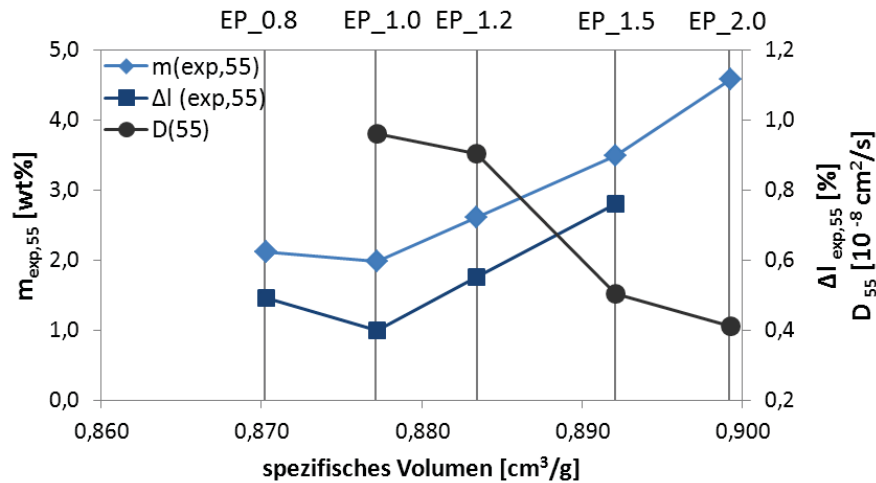


Abbildung 4.15: Ergebnisse der Wasser-Absorption der EP_XX_140 in Abhängigkeit von dem spezifischen Volumen bei Raumtemperatur.

Die starke Abhängigkeit zwischen der Wasser-Diffusion und der Anzahl polarer Gruppen wurde auch in einigen anderen Epoxid-Polymeren beobachtet und kann durch einige Publikationen unterstrichen werden. Diese beschreiben Untersuchungen zur Wasser-Absorption in aminisch gehärtete Epoxid-Polymere und weisen detailliertere Schlussfolgerungen auf, weil sie sich direkt mit dem freien Volumen im Netzwerk befassen. Dennoch sind geringe Unterschiede abhängig von der Veröffentlichung (also der Art des Epoxid-Polymers und der Vorgehensweise) festzustellen.

In diesen untersuchten Epoxid-Polymeren wirken sich die polaren Gruppen und nicht das freie Volumen auf die Wasser-Diffusion aus. Erst im zweiten Schritt besetzten die diffundierenden Wassermoleküle das freie Volumen [92, 99, 233, 234]. Nach Wang et al. und Li et al. bestimmt die Art der Gruppen und die Polarität der Gruppen (auch) den Sättigungsgehalt. Je polarer die Gruppen des Epoxidharzes und des aminischen Härterers im Polymernetzwerk sind, desto mehr Wassermoleküle werden absorbiert [92, 229]. In dieser Arbeit findet sich die erhöhte Polarität im Polymernetzwerk in der Zunahme des stöchiometrischen Ungleichgewichts der EP-Polymeren wieder.

Desorption von Wasser bei 55°C - Rücktrocknung der EP-Polymere

Wie die Wasser-Adsorption kann auch die Rücktrocknung der EP_XX_140 Aufschluss über die Zustände und die Auswirkungen der absorbierten Wassermoleküle im EP-Polymer geben [87, 96, 110]. Darum wurden die wassergesättigten EP-Polymere im Ofen bei 55°C rückgetrocknet, um eine Idee über das Desorptionsverhalten zu erhalten.

Abbildung 4.16 zeigt die relative Massenänderung einer Probe des EP_1.0_140 bei der Adsorption und der darauffolgenden Desorption (Zeitpunkt wieder tariert) von Wasser. Die Abbildung veranschaulicht, dass die $m_{exp,55} \approx 2\text{wt\%}$ absorbierten Wassers während der Lagerung bei 55°C in trockener Umgebung wieder vollständig freigesetzt werden. Die Zeiträume der Wasser-Adsorption und -Desorption gleichen sich: in den ersten 250 Stunden sind die

stärksten Veränderungen zu beobachten und nach ca. 1000 Stunden ist die Wasser-Sättigung bzw. Rücktrocknung abgeschlossen. Die vollständige Wasser-Desorption ist ebenfalls bei den aminreichen EP-Polymeren zu beobachten.

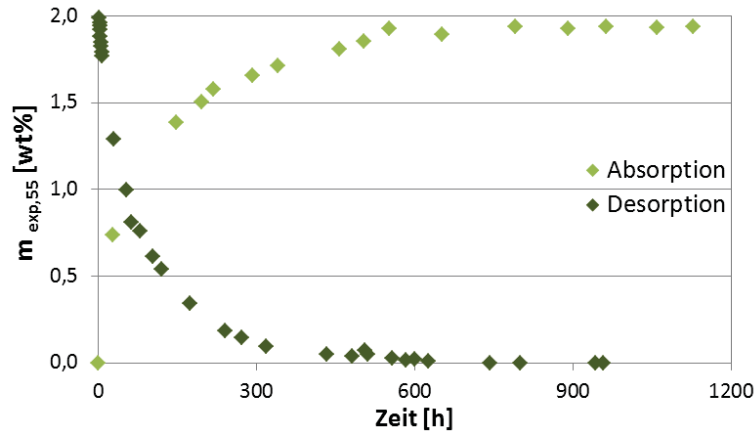


Abbildung 4.16: Wasser-Absorption und -Desorption bei 55°C in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer am Beispiel einer Probe des EP_1.0_140.

Die rückgetrockneten EP_XX_140_redry wurden auf ihre T_g untersucht und diese sind in Tabelle 4.8 mit den T_g der trockenen und wassergesättigten EP-Polymere zusammengefasst. Die rückgetrockneten EP-Polymere, von EP_0.8_140 abgesehen, erreichen T_g -Werte, die den EP-Polymeren im Originalzustand entsprechen. Der plastifizierende Effekt der Wassermoleküle ist nach dem Rücktrocknen der Proben nicht mehr zu beobachten. Nur der $T_g(\text{redry})$ -Wert des EP_0.8_140 liegt mit 6K über der des trockenen EP-Polymers.

Tabelle 4.8: T_g -Werte der trockenen, wassergesättigten und rückgetrockneten (redry) EP-Polymere unterschiedlicher Amin/EP-Verhältnisse.

EP_XX_140	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0
$T_g(\text{trocken})$ [°C]	93	146	145	119	97
$T_g(55^\circ\text{C})$ [°C]	86	124	121	94	75
$T_g(\text{redry})$ [°C]	99	147	145	119	95

Für EP_1.0_140 und die aminreichen EP-Polymere deutet die vollständige Desorption der Wassermoleküle bei 55°C, die ebenfalls bei 55°C absorbiert wurden, auf eine vollständige Reversibilität der Wasser-Aufnahme hin. Diese Tatsache lässt auf lediglich physikalische Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und dem Polymernetzwerk schließen. Es treten keine chemischen Reaktionen auf, die die Wassermoleküle auslösen und somit im Netzwerk verbleiben.

Ein weiterer Hinweis für die physikalische Natur der Wechselwirkung zwischen Wasser und den EP-Polymeren ist die Rückkehr der T_g der rückgetrockneten EP-Polymeren zum ursprünglichen Wert der frisch hergestellten, trockenen EP-Polymere. Die Anwesenheit der Wassermoleküle im Polymernetzwerk hat also keine chemische Veränderung verursacht, die eine weiter vernetzende Wirkung hatte, was sich auf den T_g -Wert ausgewirkt hätte.

Eine reversible Wasser-Absorption bei moderaten Auslagerungstemperaturen wurde auch in anderen stöchiometrisch ausgeglichenen und aminreichen Epoxid-Polymeren beobachtet und mit gleichen Schlussfolgerungen publiziert [87, 96, 110, 113]. Die Schlussfolgerung über die physikalische Natur der Wechselwirkung von Wasser und Polymernetzwerk der EP-Polymere lässt sich also auch auf die aminreichen EP-Polymere erweitern, obwohl in diesen ein größerer absorbiertes Wasser-Gehalt und eine große Anzahl stark polarer Gruppen vorkommt. Im beobachteten Zeitraum sind die EP-Polymere stabil gegenüber hydrothermischen Veränderungen. Anders liegt der Fall des epoxidreichen EP_0.8_140. Bereits bei der Vorstellung der Wasser-Absorption bei 55°C im letzten Abschnitt wurde angenommen, dass eine Nachvernetzung stattfindet. Die im Vergleich zum Originalzustand höhere T_g des rückgetrockneten EP_0.8_140 belegt die Nachvernetzung in Anwesenheit von Wassermolekülen (Tabelle 4.8).

Temperaturabhängige Wasser-Absorption der EP_XX_140

Die Diffusion der Wassermoleküle in den EP-Polymeren ist von den polaren Gruppen geprägt. Sie kann als Folge von Sprungversuchen bzw. erfolgreichen Sprüngen verstanden werden. Daher ist eine Barriere zu erwarten, die die Wahrscheinlichkeit der erfolgreichen Sprünge bestimmt. Diese Barriere ist abhängig von der Polarität bzw. der Menge der im Polymernetzwerk vorhandenen stark polaren Gruppen und lässt sich makroskopisch mit einer Aktivierungsenergie messen und beschreiben [99].

Um den Effekt der überschüssigen Amin- und Epoxid-Gruppen im Polymernetzwerk der EP-Polymere auf die Wasser-Absorptionsparameter besser zu verstehen, werden die EP_XX_140 deshalb bei zwei weiteren Temperaturen ausgelagert, bei Raumtemperatur (RT) und 80°C. Durch die temperaturabhängigen Experimente lässt sich die Aktivierungsenergie E_a der Wasser-Diffusion für jedes EP-Polymer mit der Arrhenius-Gleichung bestimmen (Kapitel 2.3.5).

Die Wasser-Absorption bei den drei Temperaturen ist am Beispiel des EP_1.0_140 in Abbildung 4.17 gezeigt. Die Temperatur hat einen deutlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Wasser-Absorption. Je höher die Auslagerungstemperatur ist, desto schneller ist die Wasser-Sättigung erreicht.

Die Wasser-Aufnahme bei RT erreicht bei ungefähr 4000 Stunden und bei 55°C nach ca. 1000 Stunden die Sättigung. Dabei gleicht $m_{exp,RT} = 1,96wt\%$ dem Sättigungsgehalt dieses EP-Polymers bei 55°C. Die Wasser-Aufnahme bei 80°C dagegen erfolgt deutlich schneller: EP_1.0_140 ist schon nach ca. 400 Stunden mit $m_{exp,80} = 2,44wt\%$ wassergesättigt, was etwas höher als die bei tieferen Auslagerungstemperaturen ist.

Die Wasser-Absorptionsgraphen der anderen EP_XX_140 befinden sich im Anhang A.1. Ihr jeweiliger Verlauf ähnelt im Prinzip denen vom EP_1.0_140, wobei EP_0.8_140 wieder eine Ausnahme bildet.

Die experimentell bestimmten Wasser- bzw. Sättigungsgehalte sind in der Abbildung 4.18 dargestellt. Im Gegensatz zu EP_0.8_140 ist $m_{exp,xx}$ der anderen EP-Polymere im beobachteten Zeitraum relativ unabhängig von der Auslagerungstemperatur. Die Bestimmung des D_{xx} kann für diese EP-Polymere erfolgen. EP_0.8_140 weist einen sehr großen Unterschied im absorbierten Wasser-Gehalt auf: Bei 80°C wird drei Mal so viel Wasser absorbiert als während der RT-Auslagerung ($m_{exp,RT} = 1,41wt\%$). Die Wasser-Absorptionskurven bei RT und 80°C erfüllen die Kriterien des Fick'schen Diffusionsmodells genügend, um eine Anpassung durch-

4 EP-Polymervariationen & deren Einfluss auf die C-Faser/Polymermatrix-Adhäsion

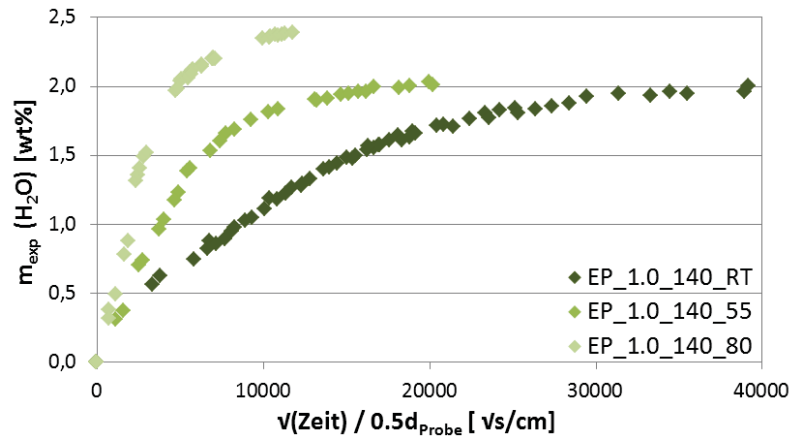


Abbildung 4.17: Wasser-Absorption bei RT, 55°C und 80°C des EP_1.0_140 in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer (dargestellt als $(Zeit)^{0,5}/0,5d_{Probe}$).

zuführen.

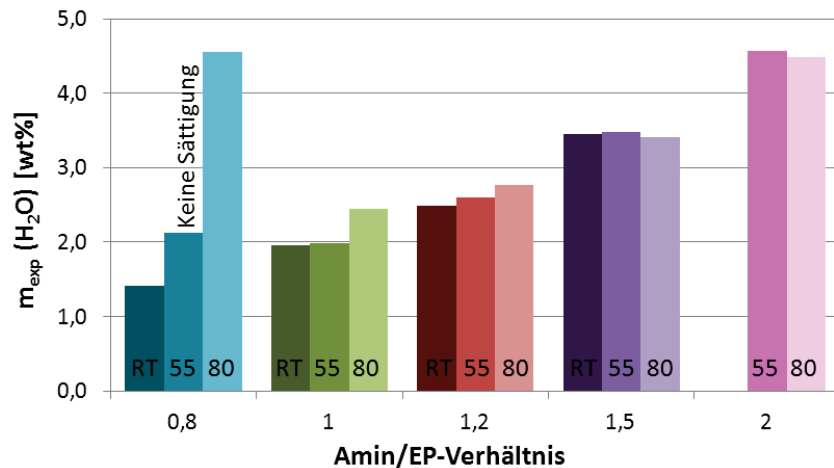


Abbildung 4.18: Maximale Wasser-Aufnahme $m_{exp,xx}$ der EP-Polymere EP_XX_140 der Auslagerungen bei RT, 55°C und 80°C.

Die experimentellen Ergebnisse der Immersionstests bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen, also $m_{exp,xx}$ und D_{xx} , der EP_XX_140 sind in der folgenden Tabelle 4.9 zusammengefasst.

Hinsichtlich der Diffusionskoeffizienten von Wasser in EP_1.0_140 und den aminreichen EP-Polymeren lassen sich zwei Aussagen treffen: Der D_{xx} -Wert steigt bei höheren Auslagerungstemperaturen stark an, und mit steigendem Amin-Gehalt sinkt der D_{xx} von Wasser für jede Auslagerungstemperatur.

Die Aktivierungsenergie E_a der Wasser-Diffusion lässt sich nach der Arrhenius-Gleichung für die Diffusion (Gleichung 2.8) graphisch ermitteln (Kapitel 3.2.1). Der dazugehörige Graph mit den Regressionsgeraden ist im Anhang A.2 abgebildet. Die Aktivierungsenergien E_a für

4.1 Isophorondiamin/Epoxid-Polymere (EP-Polymere)

Tabelle 4.9: Parameter der Wasser-Absorption der EP_XX_140 bei RT, 55°C und 80°C: experimentell bestimmte Wasser-Absorption $m_{exp,xx}$ zu einem bestimmten Zeitpunkt und Diffusionskoeffizient D_{xx} aus der Anpassung an das Modell der Fick'schen Diffusion.

	EP_0.8	EP_1.0	EP_1.2	EP_1.5	EP_2.0
$m_{exp,RT}[wt\%]$	1,41	1,96	2,48	3,45	/
gemessen nach	ca.3000h	ca.4000h	ca.6000h	ca.11000h	
Sättigung:	ja	ja	ja	ja	/
$D_{RT}[10^{-9}cm/s^2]$	3,0	2,4	1,7	0,9	/
$m_{exp,55}[wt\%]$	2,12	1,98	2,60	3,48	4,57
gemessen nach	ca.1500h	ca.1500h	ca.2500h	ca.2500h	ca.2500h
Sättigung:	nein	ja	ja	ja	ja
$D_{55}[10^{-9}cm/s^2]$	kein Fit	9,6	9,0	5,0	4,1
$m_{exp,80}[wt\%]$	4,55	2,44	2,76	3,41	4,49
gemessen nach	ca.1100h	ca.400h	ca.400h	ca.400h	ca.400h
Sättigung:	ja	ja	ja	ja	ja
$D_{80}[10^{-9}cm/s^2]$	7,6	31,8	27,8	26,8	27,8

die Wasser-Diffusion sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Der E_a -Wert für EP_1.0_140 beträgt $E_a = 38.0kJ/mol$ und mit steigendem Amin/EP-Verhältnis steigt der Wert für EP_1.2_140 und EP_1.5_140 auf $E_a = 41.7kJ/mol$ bzw. $50.1kJ/mol$.

E_a des EP_2.0_140 ist unter Vorbehalt mit angegeben (daher in der Abbildung farblich anders gekennzeichnet), weil die Regressionsgerade zur Ermittlung von E_a nur an zwei Messwerte angepasst wurde. Gleiches gilt für EP_0.8_140, wobei weitere Faktoren, wie die deutlich unterschiedlichen $m_{exp,xx}$ -Werte und die zumindest bei 55°C erfolgte Nachvernetzung, die Vertrauenswürdigkeit des E_a -Werts zusätzlich beschränken. Für EP_1.0_140, EP_1.2_140 und EP_1.5_140 standen jeweils drei Messwerte des D_{xx} zur Verfügung. Trotz der genannten Vorbehalte passen auch die E_a -Werte von EP_0.8_140 und EP_2.0_140 in den oben beschriebenen Trend.

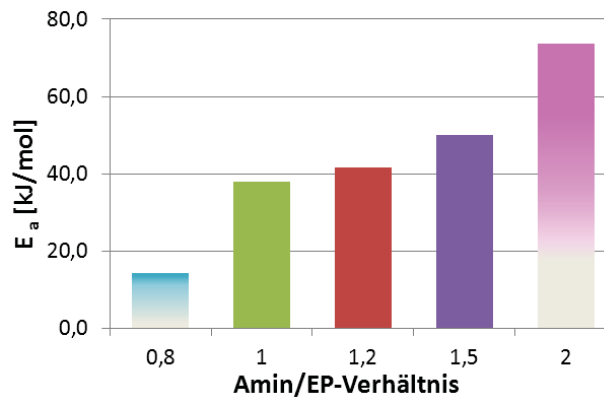


Abbildung 4.19: Graphisch ermittelte Aktivierungsenergie E_a der Wasser-Diffusion der EP_XX_140 (E_a -Werte von EP_0.8_140 und EP_2.0_140 unter Vorbehalt).

Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Interpretationen, die in diesem Kapitel 4.1.4 im Abschnitt über die Wasser-Absorption bei 55°C bereits vorgestellt wurden. Die variierende Polarität in den Netzwerken von EP_1.0_140 und den aminreichen EP-Polymeren bestimmt die Wasser-Diffusion. Die Absorptionsplätze in der Nähe von stark polaren Gruppen stellen für die Wassermoleküle Positionen dar, in denen sie „eingefangen“ werden [99]. Und je aminreicher ein EP-Polymer ist, desto mehr Energie benötigen die Wassermoleküle für einen weiteren Sprung bzw. für die weitere Bewegung und entsprechend langsamer ist die Diffusion.

Die E_a -Werte für die Wasser-Diffusion der EP-Polymere liegen in der Größenordnung bereits publizierter E_a -Werte für diverse aminisch gehärtete, stöchiometrisch ausgeglichene Epoxid-Polymere (ca. 40 bis 50 kJ/mol für aromatische Amine) [89, 99, 229].

Der Wert des D_{80} ist um ungefähr eine Größenordnung größer als D_{RT} . Zudem fällt der Unterschied zwischen den D_{80} -Werten der EP-Polymere untereinander viel geringer aus, als bei bspw. bei den D_{RT} -Werten. Mit erhöhter Auslagerungstemperatur besitzen die Wassermoleküle eine höhere kinetische Energie und die Sprung-Barriere ist leichter zu überwinden [89, 99]. EP_0.8_140 hat mit $E_a = 14,1 \text{ kJ/mol}$ einen besonders niedrigen E_a -Wert. Wie bereits erwähnt muss dieser Wert mit Vorsicht betrachtet werden. Viel ausschlaggebender als das Fehlen von mindestens einem weiteren Messwert für die E_a -Bestimmung ist jedoch, dass die Absorptionskurven (Abbildung A.2) und die $m_{exp,XX}$ -Werte des EP_0.8_140 sich sehr voneinander unterscheiden. Während das Wasser-Aufnahmeverhalten bei Raumtemperatur mit den anderen EP-Polymeren vergleichbar ist, wird bei 55°C eine Nachvernetzung beobachtet. Bei der Auslagerung bei 80°C findet eine sehr langsame Diffusion mit einer auffällig großen absorbierten Wasser-Menge statt. Eine mögliche Ursache ist die Temperatur von 80°C der Auslagerung, die von der Temperatur her in der Nähe der Glasübergangstemperatur des EP_0.8_140 liegt, besonders da diese durch die Wasser-Aufnahme bereits erniedrigt ist. Auch ist eine Nachvernetzung des Netzwerks zu erwarten, weil diese bereits bei 55°C stattfindet (Tabelle 4.8) und bei 80°C umso mehr begünstigt ist. Deshalb wird angenommen, dass sich das Absorptionsverhalten der Wassermoleküle wegen der durch die Temperatur und Wassermoleküle drastisch veränderten Netzwerkdicke des epoxidreichen EP-Polymers ändert und z.B. eine stark erhöhte Mobilität der Netzwerksegmente die beobachtete Wasser-Absorption ermöglicht.

Die Intention dieses Abschnitts liegt darin, die Aktivierungsenergie der Wasser-Diffusion zu ermitteln, um die bisherigen Erkenntnisse zu unterstützen. Wegen der Übersichtlichkeit und weil die zusätzlichen Auslagerungstemperaturen (RT und 80°C) und der Effekt der absorbierten Wassermoleküle im EP-Polymer im weiteren Verlauf der Arbeit keine Rolle spielen, wird nicht mehr weiter im Detail auf die einzelnen Effekte der Wasser-Absorption eingegangen.

4.1.5 Mechanische Eigenschaften der EP-Polymere

Mechanische Kennwerte von Polymeren, wie der E-Modul und die Zugfestigkeit, sind im Hinblick auf die Anwendung als Polymermatrix für CFK interessant und notwendig. Daher werden in diesem Kapitel die mechanischen Eigenschaften der EP-Polymere in Abhängigkeit der Parameter Härtungstemperatur und Amin/EP-Verhältnis vorgestellt. Für diese Arbeit ist die Zugprüfung der EP-Polymere besonders relevant, weil die Zugbelastung auch im Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT) auftritt, der im folgenden Kapitel 4.3 behandelt wird. Der Fokus wird auf den E-Modul E_M und die Bruchdehnung ϵ_M gelegt, weil mit diesen Ergebnissen die Eignung der EP-Polymere für den SFFT eingeschätzt werden kann.

Effekt der Härtungstemperatur

In Abbildung 4.20 sind die Ergebnisse der Zugprüfung, E-Modul, Zugfestigkeit sowie Bruchdehnung, der EP_1.0_YY im trockenen und wassergesättigten Zustand dargestellt. Darunter sind für den direkten visuellen Vergleich die bereits vorgestellten Ergebnisse T_g und $m_{exp,55}$ der jeweiligen EP_1.0_YY abgebildet.

Das trockene Referenz-EP-Polymer hat einen E-Modul von $E_M = 3200 \pm 314 MPa$ und eine Bruchdehnung von $\epsilon_M 4,1 \pm 1,1\%$. Die Zugfestigkeit beträgt $\sigma_M = 73 \pm 6 MPa$. Die Poissonzahl, bestimmt über eine zusätzliche Versuchsreihe, beträgt $\nu_M = 0,40 \pm 0,03$.

Im wassergesättigten Zustand des EP_1.0_140 sind E_M und ϵ_M zwar um fast 10% bzw. 15% kleiner als der jeweilige Wert des trockenen EP-Polymers, die Unterschiede sind jedoch nicht signifikant.

Die E-Moduli der trockenen, unvollständig gehärteten EP_1.0_60 und EP_1.0_100 betragen $E_M \approx 3000 MPa$ und ähneln damit dem Referenz EP-Polymer, während die zwei bei 160 und 190°C nachgehärteten EP-Polymere niedrigere Werte haben. Einen signifikanten Unterschied zum Referenz EP-Polymer hat allerdings nur EP_1.0_160, dessen E-Modul ca. 20% kleiner ist. Somit ist im Vergleich der E-Moduli untereinander weder eine eindeutige Abhängigkeit von der Härtungstemperatur noch vom Härtungsgrad zu erkennen. Die Standardabweichung liegt mit 5 bis 10% des Messwerts in dem für mechanische Prüfungen üblichen Bereich.

Die Zugfestigkeit beträgt der trockenen EP_1.0_YY beträgt $\sigma_M(\text{trocken}) = 70$ bis $80 MPa$. Die Zugfestigkeits-Werte der wassergesättigten EP-Polymere ändern sich im Vergleich zum jeweiligen nicht ausgelagerten EP-Polymer nicht oder liegen nominell nur ungefähr 10% tiefer und sind damit nicht signifikant. Die Ausnahme bildet EP_1.0_190, dessen Zugfestigkeit im trockenen Zustand mit $\sigma_M = 41 MPa$ um fast 50% kleiner und im wassergesättigten sogar 75% kleiner ist als die der anderen, stöchiometrisch ausgeglichenen EP-Polymere.

Bei der Bruchdehnung macht sich die unterschiedliche Härtungstemperatur der EP-Polymere zwar bemerkbar, ein deutlicher Trend ist jedoch nicht zu erkennen. EP_1.0_100, EP_1.0_140 und EP_1.0_160 versagen bei $\epsilon_M \geq 4\%$ und sind damit flexibler als die beiden anderen EP-Polymere. Die Standardabweichungen sind bei den drei EP-Polymeren mit 20 bis 30% des Messwerts deutlich höher als diejenigen der bisher vorgestellten Messwerte.

Die Wasser-Sättigung der EP_1.0_100, EP_1.0_160 und EP_1.0_190 ergibt eine um ca. 50% niedrigere Bruchdehnung als die der trockenen EP-Polymere. Das plastische Verformungsverhalten dieser wassergesättigten EP-Polymere unterscheidet sich deutlich vom trockenen Zustand.

Mit den vorgestellten Werten besitzt EP_1.0_140 typische mechanische Werte von reinen Epoxid-Polymeren [3, 227]. In der Literatur sind E-Moduli für IPDA gehärtete Epoxid-Polymere mit $E_M \approx 2650 MPa$ bzw. $E_M \approx 2750 MPa$ veröffentlicht, die ungefähr den EP_1.0_160 bzw. EP_1.0_190 entsprechen und mit den oben vorgestellten, gemessenen Werten gut übereinstimmt [66, 225].

Es ist auffällig, dass die Anwesenheit von Wasser im Polymernetzwerk des EP_1.0_140 keine signifikanten Veränderungen der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Der plastifizierende Effekt der absorbierten Wassermoleküle, wie er am ΔT_g -Wert zu beobachten ist, ist anhand der Ergebnisse der Zugprüfung bei Raumtemperatur nicht zu beobachten. Unter diesen Be-

4 EP-Polymervariationen & deren Einfluss auf die C-Faser/Polymermatrix-Adhäsion

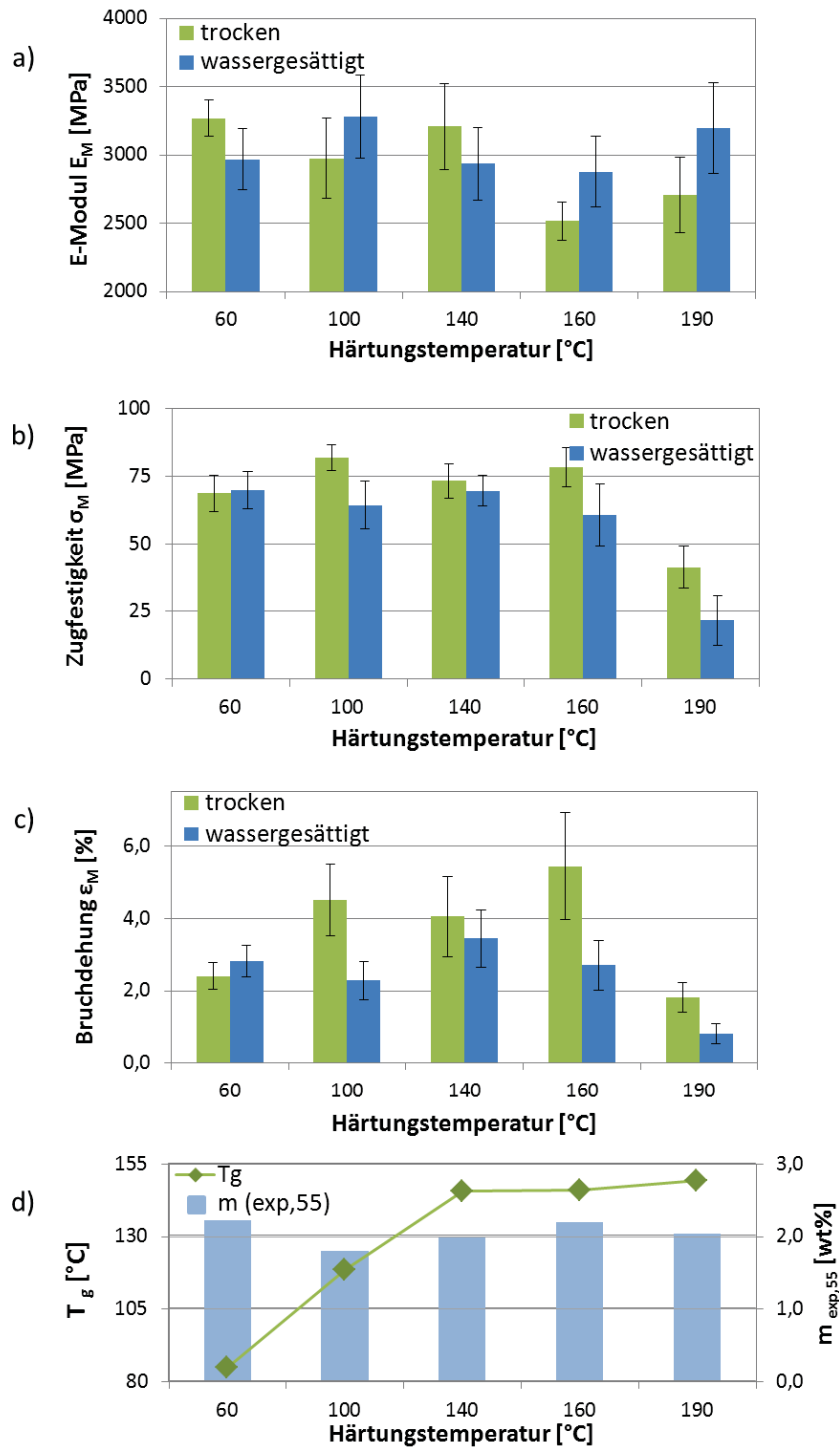


Abbildung 4.20: Ergebnisse der Zugprüfungen der EP_1.0_YY: a) E-Modul E_M , b) Zugfestigkeit σ_M und c) Bruchdehnung ϵ_M im Vergleich d) zur jeweiligen T_g (trocken) und $m_{exp,55}$.

4.1 Isophorondiamin/Epoxid-Polymere (EP-Polymere)

dingungen bleiben die mechanischen Eigenschaften des trockenen EP_1.0_140 auch im wassergesättigten Zustand erhalten.

Beim Vergleich dieser mechanischen Kennwerte der EP-Polymere mit den bisher beobachteten Trends der unterschiedlich gehärteten EP-Polymere, wie z.B. der Unterteilung nach dem Härungsgrad bzw. dem T_g -Wert, sind keine Gemeinsamkeiten zu beobachten. Die auffälligsten Unterschiede zum Referenz-EP-Polymer zeigen das unvollständig gehärtete EP_1.0_60 und das bei 190°C nachgehärtete EP_1.0_190. Gerade für EP_1.0_190 ist dies zunächst unerwartet, denn obwohl es sich kaum vom Referenz-EP-Polymer anhand der Netzwerkcharakteristika unterscheidet, verliert es durch die Nachhärtung deutlich an mechanischer Festigkeit. Die geringe Festigkeit kann durch die beginnende Degradierung der Oberfläche des EP_1.0_190 induziert werden, wie die braun gefärbte Oberfläche der Polymerproben (Abbildung 4.3) andeutet. Dadurch können Mikrorisse auf der Oberfläche entstehen, die zum Versagen bei geringeren Spannungen führt. Die durch die hohe Härtungstemperatur von 190°C verbundene höhere Vernetzung kann im EP-Polymer stärkere Eigenspannungen, aufgrund des Härtungsschrumpfs, hervorrufen und die Abnahme der Zugfestigkeit des EP_1.0_190 begründen (Kapitel 4.1.1).

Aus den Beobachtungen folgt, dass die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur der EP-Polymere nicht von ihrem Polymernetzwerk geprägt sind. Dies wurde bei der Dichte der EP-Polymere auch beobachtet (Kapitel 4.1.1), was darauf deutet, dass die mechanischen Eigenschaften der im Glaszustand befindlichen EP-Polymere ebenfalls von der Packung der Netzwerksegmente bzw. dem freien Volumen abhängig sind. Bei Raumtemperatur geprüfte mechanische Eigenschaften sind primär durch die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt und weniger durch die Stärke der kovalenten Bindungen im Polymernetzwerk. Daraus folgt, dass diese Eigenschaften unabhängig von der Struktur des Netzwerks bzw. der Netzwerkdichte sind [82, 222].

Dieses Verhalten, dass ein Polymer mit vergleichsweise höherer Netzwerkdichte bei Raumtemperatur niedrigere E-Moduli aufweist, ist in der Literatur bekannt [14, 222, 223]. Es wird angenommen, dass in den lang gehärteten bzw. heiß nachvernetzten Epoxid-Polymeren mehr freies Volumen vorliegt. Dieses ist durch den Übergang vom entropieelastischen in den glasartigen Zustand bei hohen Temperaturen im Netzwerk „gefangen“, was sich dann im niedrigen E-Modul bzw. Dichte wiederfindet.

EP-Polymere mit unterschiedlichen Amin-Anteilen

Die Ergebnisse der Zugprüfung der EP-Polymere mit variierendem Amin/EP-Verhältnis von 0.8 bis 2.0 sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Ebenfalls darunter sind für den visuellen Vergleich die dazugehörigen T_g und $m_{exp,55}$ abgebildet.

Die EP-Polymere weisen eine deutlichere Abhängigkeit der mechanischen Kennwerte vom Amin/EP-Verhältnis auf, als von der Härtungstemperatur. Besonders die Werte des E-Moduls sowie der Bruchdehnung variieren stark. Die Zugfestigkeit der EP_XX_140 ändert sich dagegen kaum. Sie beträgt $\sigma_M \approx 70\text{MPa}$ für die trockenen EP-Polymere, mit der Ausnahme des EP_2.0_140 ($\sigma_M = 50\text{MPa}$). Im wassergesättigten Zustand sinken die σ_M jeweils um nicht signifikante $\approx 10\%$.

Bei den E-Moduli hat das epoxidreiche EP_0.8_140 den größten Wert $E_M = 3750 \pm 460\text{MPa}$. In Richtung höheren Amin/EP-Verhältnisses sinkt der Wert bis hin zum EP_1.5_140 um ins-

gesamt 30% auf $E_M = 2560 \pm 180 \text{ MPa}$. EP_1.5_140 weist von diesen fünf EP-Polymeren den niedrigsten E_M -Wert auf. Mit weiter steigendem Amin-Überschuss scheint E_M sich nicht signifikant zu ändern.

Die E_M -Werte der wassergesättigten EP_XX_140 weisen über die gesamte Reihe einen ähnlichen Trend auf wie die trockenen EP-Polymere. Allerdings liegt das Minimum bei EP_1.2_140 und sowohl zu höherem als auch niedrigerem Amin/EP-Verhältnis steigt der E-Modul an. Ein signifikanter plastifizierender Effekt der absorbierten Wassermoleküle ist nicht zu beobachten, dafür ein gegenteiliger Effekt: Die aminreichen, wassergesättigten EP_1.5_140 und EP_2.0_140 haben einen um 15 bis 20% signifikant höheren E-Modul als jeweils im trockenen Zustand.

Die bei den E_M -Werten zu beobachtenden Trends der trockenen und wassergesättigten EP-Polymere finden sich in den Ergebnissen der Bruchdehnung entsprechend gegensätzlich wieder. Mit steigender Steifigkeit sinkt der ϵ_M -Wert des jeweiligen EP-Polymers.

Den höchsten E-Modul aller EP_XX_140 hat das epoxidreiche EP_0.8_140, während die aminreichen EP-Polymere im Vergleich zum Referenz-EP-Polymer niedrigere E_M -Werte haben. Das erscheint zunächst überraschend, da die höchste Netzwerkichte beim Referenz-EP-Polymer zu beobachten ist. Allerdings wurde bereits beobachtet, dass die im Glaszustand gemessenen, makroskopischen Eigenschaften der EP-Polymere häufig von anderen Faktoren als der Netzwerkichte geprägt werden.

Das freie Volumen bietet eine passende Erklärungsmöglichkeit für die vorgestellten mechanischen Ergebnisse. Wie bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben, ist die mit steigendem Amin-Anteil kleiner werdende Dichte der EP_XX_140 ein Indiz für ein größeres freies Volumen im Glaszustand des Netzwerks. EP_0.8_140 hat von allen EP-Polymeren die höchste Dichte und dementsprechend ein vergleichsweise kleines freies Volumen, was sich in einem vergleichsweise hohen E-Modul äußert. Mit steigendem Amin-Anteil sinkt die Dichte der EP-Polymere, ebenso wie der E-Modul.

Palmese et al. postulieren, dass im nichtstöchiometrischen Fall die freien, nicht reagierten Kettenenden des Netzwerks das freie Volumen verringern und damit die Beweglichkeit der Polymersegmente stören [80]. Gupta et al., welche einen ähnlichen Verlauf des E-Moduls abhängig vom Amin/Epoxid-Verhältnis eines aminisch gehärteten Epoxid-Polymers, wie in dieser Arbeit, vorgestellt haben, schlagen eine erweiterte Erklärung vor. Die hohe Steifigkeit von epoxidreichen Polymeren wird der größeren sterischen Hinderung der nicht reagierten Epoxid-Ringe im Glaszustand zugeordnet, während diese Hinderung in aminreichen Polymeren nicht auftritt [82]. Ähnliche, vorerst unerwartete mechanische Verhaltensweisen von Polymeren im Glaszustand wurden bei diversen stöchiometrisch unausgeglichene Epoxid-Polymeren beschrieben [74, 80, 82, 221, 224, 227]. Die Vielfalt der Ergebnisse und Interpretationen für je ein Polymer unterstreicht, wie groß der Einfluss der einzelnen Komponenten, des stöchiometrischen Verhältnisses und der Härtingsbedingungen auf makroskopische Eigenschaften ist und wie essentiell detaillierte Kenntnisse der Polymer-Eigenschaften für die Nutzung als Werkstoff sind.

Der plastifizierende Einfluss des absorbierten Wassers ist bei den meisten EP_XX_140 streng genommen nicht nachzuweisen, weil der Unterschied in den E-Modulen nicht signifikant ist, selbst wenn diese EP-Polymere in der Sättigung unterschiedliche Wasser-Gehalte aufweisen.

Die aminreichen EP_1.5_140 und EP_2.0_140, die vergleichsweise wesentlich mehr Wasser absorbieren als die anderen EP-Polymere, zeigen im E-Modul ein bemerkenswertes Verhalten.

4.1 Isophorondiamin/Epoxid-Polymere (EP-Polymere)

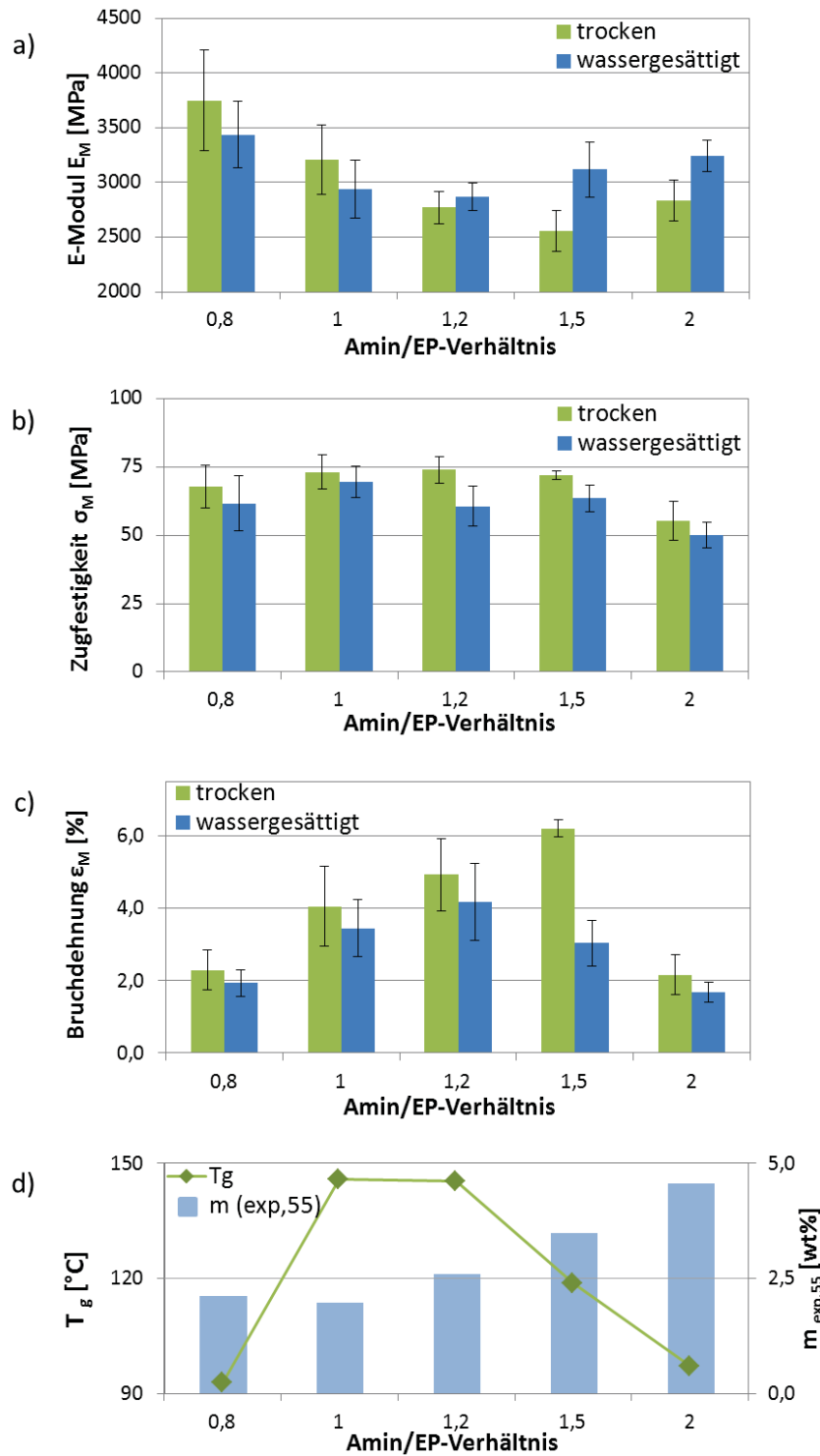


Abbildung 4.21: Ergebnisse der Zugprüfungen der EP_XX_140: a) E-Modul E_M , b) Zugfestigkeit σ_M und c) Bruchdehnung ϵ_M im Vergleich d) zur jeweiligen T_g (trocken) und $m_{exp,55}$.

Eine Erhöhung des E-Moduls im Vergleich zum trockenen EP-Polymer bedeutet eine verminderte Beweglichkeit, eine höhere Steifigkeit, des Polymernetzwerks. Diese wird durch die Anwesenheit der absorbierten Wassermoleküle verursacht. Eine wesentliche Veränderung des Polymernetzwerks durch die absorbierten Wassermoleküle, bspw. durch eine chemische Reaktion, kann aufgrund der in Kapitel 4.1.4 vorgestellten vollständigen Desorption von Wasser bei der Rücktrocknung ausgeschlossen werden.

Ein Erklärungsansatz könnte die Ausbildung von mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und den polaren Gruppen im EP-Polymer sein, denn diese sind in den aminreichen EP-Polymeren als OH- und vor allem als (sekundäre) NH-Gruppen in großer Anzahl vorhanden. Diese mehrfachen, gerichteten Wechselwirkungen verursachen bei Raumtemperatur eine höhere Steifigkeit.

Die Ausbildung von mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Wassermolekül und dem Polymernetzwerk wurde mehrfach gemutmaß [100, 110]. Zhou et al. beobachteten bei Wasser-Absorptionsexperimenten in einem stöchiometrisch ausgeglichenen Epoxid-Polymer zwei unterschiedliche Arten der Wechselwirkung von Wasser mit hydrophilen Gruppen im Polymer. Eine davon soll, nach Ansicht der Autoren, durch die mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen eines Wassermoleküls eine effektive Vernetzung bewirken, die sich in der beobachteten geringen T_g -Erhöhung äußert [87, 110]. Auch Wang et al. postulieren als Ergebnis ihrer Untersuchungen zur Wasser-Absorption im stöchiometrisch ausgeglichenen Epoxid-Polymer, dass mit höherem absorbierten Wasser-Gehalt auch mehr Wasserstoffbrückenbindungen entstehen, die eine Einschränkung der Beweglichkeit der Polymernetzsegmente hervorrufen können [92]. In dieser Arbeit gilt dies für die aminreichen EP-Polymere.

Zum Abschluss dieses Kapitels soll auf der Basis der vorgestellten Ergebnisse ϵ_M und σ_M der EP-Polymere eine Abschätzung über die Eignung als Polymermatrix für die Prüfung im Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT) gemacht werden. Das EP-Polymer für den SFFT muss fest und flexibler sein als die C-Faser, damit das EP-Polymer bis zum Abschluss der SFFT-Prüfung nicht versagt (Kapitel 2.4.2). Es gibt die Faustregel, dass die Bruchdehnung des Polymers um den Faktor drei größer als die der Faser sein sollte [129, 160]. Bei der Verwendung von C-Fasern im SFFT kann eine Bruchdehnung $\epsilon \approx 4\%$ genügend sein [164]. Dies trifft auf fünf der insgesamt neun vorgestellten EP-Polymere zu: das unvollständig gehärtete EP_1.0_100, das Referenz-EP-Polymer EP_1.0_140, welches wie EP_1.0_160 vollständig gehärtet ist, sowie die aminreichen EP_1.2_140 und EP_1.5_140.

Die anderen EP-Polymere sind wahrscheinlich zu spröde für eine erfolgreiche Prüfung. Daraus folgt auch, dass diese sich nicht als Polymermatrix für CFK eignen, weil mit ihnen die Beanspruchbarkeit der C-Faser in Zugrichtung nicht ausgeschöpft werden könnte. Wieder wird ersichtlich, wie stark die in dieser Arbeit untersuchten Herstellungsparameter (Härtungstemperatur und Amin/EP-Verhältnis) die CFK-Herstellung und deren endgültigen Eigenschaften beeinflussen könnte.

Aus den bisherigen Ergebnissen der Charakterisierung der EP_XX_140 wird ersichtlich, dass die ermittelten Eigenschaften stark vom Amin/EP-Verhältnis abhängig sind. In Richtung epoxidreicher Verhältnisse ändern sich diese viel drastischer als in Richtung eines Amin-Überschusses. Für eine Nutzung des (C-Faserverstärkten) IPDA gehärteten EP-Polymers ergäbe sich daraus die Schlussfolgerung, dass ein geringer Amin-Überschuss (Amin/EP-Verhältnis zwischen 1.0 und 1.2) zu einer höheren Prozesssicherheit führt.

4.2 Eigenschaften der verwendeten C-Faser

In dieser Arbeit werden Sigrafil C30 Kohlenstofffasern (C-Faser) ohne Schlichte benutzt, deren Precursor Polyacrylnitril (PAN) ist (Abbildung 4.22). Die Nutzung einer unbeschichteten C-Faser für grundlegende Untersuchungen hat wichtige Vorteile: Die Untersuchungen der C-Faser und der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung beziehen sich so auf die reine Kohlenstoff-Oberfläche. Mit den charakterisierten EP-Polymeren (Kapitel 4.1) ergeben sich hinsichtlich der Untersuchung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung einfache, gut zu charakterisierende Single-Fibre Verbunde. Außerdem lassen sich unbeschichtete Faserstränge leicht aufspreizen. Für die Herstellung von Single-Fibre Verbunden ergibt sich daraus der praktische Vorteil, dass sich die einzelnen C-Fasern leicht aus dem Strang entnehmen lassen.



Abbildung 4.22: Fotografie der unbeschichteten Sigrafil C30 C-Fasern.

4.2.1 Oberflächen-Eigenschaften der C-Faser

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.23 zeigen die geraden, gleichmäßigen C-Fasern. Die entlang der Faser ausgerichtete, geriffelte Oberflächenstruktur ist für C-Fasern typisch. Sie ergibt sich aus dem Herstellungsprozess des Verstreckens der polymerisierten PAN-Fasern.

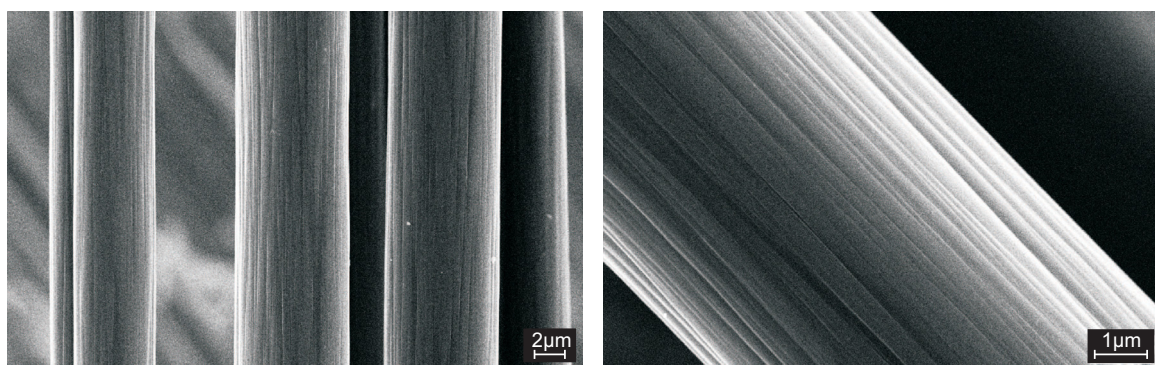


Abbildung 4.23: REM-Aufnahmen der Oberflächen der C-Fasern.

Die Oberfläche der C-Faser wurde mit XPS-Messungen charakterisiert, deren Informationstiefe ungefähr 10nm beträgt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Mit

über 80at% ist der Hauptbestandteil Kohlenstoff. Weiterhin sind die Elemente Sauerstoff ([O]= 9,5at%) und Stickstoff ([N]= 4,1at%) in größeren Prozent-Anteilen in der Oberflächenschicht vorhanden. Es ergibt sich ein C/O-Konzentrationsverhältnis von 9 und ein C/N-Konzentrationsverhältnis von 21. Ersteres ist deutlich höher als beim PAN-Precursor zu erwarten wäre, der nominell keinen Sauerstoff enthält.

Tabelle 4.10: Chemische Oberflächenzusammensetzung der unbeschichteten Sigrafil C30 C-Faser.

C-Faser	C1s	O1s	N1s	Na1s	Si2p	S2p
Atomprozent [at%]	85,9	9,5	4,1	0,4	«0,5	«0,5
	±1,8	±1,7	±0,3	±0,1		

Ein geringer Stickstoff-Anteil ist in PAN-basierten C-Fasern immer zu erwarten. Nach der Carbonisierung verbleiben Stickstoffatome aufgrund einer nicht vollständigen bzw. ineffektiven Graphitisierung des PAN-Precursors auch auf der Oberfläche übrig. Durch die oxidativen Prozesse während der C-Faserherstellung ist auch ein Anteil der sauerstoffhaltigen Verbindungen im Faservolumen und auf der Faseroberfläche zu erwarten [26]. Der geringe Natrium-Anteil und die Spuren von Schwefel auf der Oberfläche der C-Faser können auf Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess zurückgeführt werden. So wird bspw. beim Spinnen der C-Fasern häufig Natriumthiocyanat (NaSCN) verwendet [235].

Reine, nicht oberflächenvorbehandelte und unbeschichtete C-Fasern haben einen Kohlenstoff-Gehalt $\geq 95\text{at}\%$ in der Oberflächenschicht. Konkrete Werte liefern z.B. Lindsay et al., deren XPS-Charakterisierung von nicht oberflächenbehandelten und unbeschichteten C-Fasern [C]= 97at%, [O]= 2at% und [N]< 1at% ergeben. Die gleiche C-Faser, weiterhin unbeschichtet, jedoch oxidativ vorbehandelt, hat die Zusammensetzung [C]= 81at%, [O]= 12at% und [N]= 7at% [35].

Beim Vergleich der Oberflächenzusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten C-Faser mit den Werten von Lindsay et al. und anderen Literaturwerten liegen die gemessenen Werte für die Sauerstoff- und Stickstoff-Konzentration höher als es für reine, nicht vorbehandelte und unbeschichtete C-Fasern zu erwarten wäre [215, 235–237]. Daraus lässt sich schließen, dass die hier vorliegenden unbeschichteten C-Fasern einer Hersteller-spezifischen Oberflächenvorbehandlung unterzogen worden sind.

Basierend auf den XPS-Ergebnissen und der Auswertung der Übersichtsspektren sind die C1s- und O1s-Signale im Detail untersucht worden, um nähere Informationen über die Art der funktionellen Gruppen in der Oberflächenschicht zu gewinnen. Die Vorgehensweise der Peakanalyse sowie die Positionen (Bindungsenergie) der eingefügten Einzelpeaks, entsprechend der zu erwartenden funktionellen Gruppen, sind in Abschnitt 3.2.5 beschrieben. Im Anhang A.4 sind je ein C1s- und O1s-Detailspektrum einer Messung an einem C-Faserbündel zu finden. Die Form des C1s-Signals zeigt deutlich, dass funktionalisierte Kohlenstoffatome vorhanden sind. In das Signal wurden acht Einzelpeaks gefittet (z.B.[189, 214]). Die aus der C1s- und O1s-Peakanalyse ermittelten Atomprozent der jeweiligen Bindungsart sind in Tabelle 4.11 angegeben.

Auf der Oberfläche der C-Faser und in der oberflächennahen Schicht sind graphitische Kohlenstoffatome, Kohlenstoffatome in amorphen Strukturen (aliphatisch und aromatisch) sowie Kohlenstoffatome in sauerstoffhaltigen und stickstoffhaltigen Gruppen vertreten. Es werden

ähnlich hohe Konzentrationen der $[C^* - O]$ -Gruppen (z.B. Hydroxyl- und Ether-Gruppen, $C - O(C = O)$ eines Esters), $[C^* = O]$ -Gruppen (z.B. Keton-Gruppe) sowie $[C^* - N]$ -Gruppen (z.B. Amin-Gruppen und heteroaromatische Ringstrukturen) mit je ca. 3,4 bis 3,5at% gefunden. Der Anteil der Kohlenstoffatome, die zum Peak C^*OO (z.B. Carboxyl- und Ester-Gruppen) betragen, fällt mit 2,8at% nur wenig geringer auf.

Die Kohlenstoffatome in amorphen Strukturen (z.B. C-H, C-C, $C = C_{aliph.}$, $C = C_{arom.}$) sind in der Oberflächenschicht der C-Faser fast im gleichen Maße häufig vertreten wie die graphitischen Kohlenstoffverbindungen.

Das O1s-Signal kann so angepasst werden, dass vier chemisch unterschiedlich gebundene Arten von Sauerstoffen vorhanden sind. Diese Arten entsprechen den funktionellen Gruppen, die bereits den oxidierten Kohlenstoffatomen über die Einzelpeakbeiträge im C1s-Signal zugewiesen worden sind. Die ermittelten Konzentrationen der $C - O^*$ -Gruppen mit Einfachbindungen bzw. Doppelbindung betragen 2,2at% bzw. 1,8at%. Die zwei Arten von Sauerstoffatomen in Carboxyl- bzw. Ester-Gruppen sind, wie es die Stöchiometrie erwarten lässt, in annähernd gleicher Konzentration von 2,6at% und 2,9at% vertreten.

Tabelle 4.11: Funktionelle Gruppen auf der Oberfläche und im Faservolumen nahe der Oberfläche der unbeschichteten C-Faser, ermittelt aus den C1s- und O1s-Detailspektren (Das relevante Atom ist mit * gekennzeichnet).

C1s	$C_{graph.}$	$C_{aliph.}$	$C^* - O$	$C^* = O$	C^*OO	$C^* - N$	$\pi \rightarrow \pi^*$
Atomprozent [at%]	36,6	34,5	3,5	3,4	2,8	3,5	1,3/0,3

O1s	$C = O^*$	CO^*O	$C - O^*$	COO^*
Atomprozent [at%]	1,8	2,6	2,2	2,9

Den XPS-Ergebnissen nach sind zahlreiche sauerstoffhaltige und stickstoffhaltige funktionelle Gruppen in der Oberflächenschicht der C-Fasern vorhanden. Dazu gehören voraussichtlich u.a. Hydroxyl- und Ether-Gruppen, Aldehyd- und Keton-Gruppen, Carboxyl- und Ester-Gruppen sowie verschiedene aminische Verbindungen. Keine der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen ist besonders häufig vertreten. Vielmehr betragen die Konzentrationen, der C1s-Peakanalyse nach, jeweils zwischen 2,8at% ($[COO]$) und 3,5at% ($[C - O]$). Die mengenmäßige Verteilung der sauerstoffhaltigen Gruppen wird hauptsächlich der Hersteller-spezifischen oxidativen Oberflächenvorbehandlung zugeschrieben. Der geringe Sauerstoff-Anteil, der vom Herstellungsprozess resultiert, ist tendenziell im Faservolumen zu erwarten. Die stickstoffhaltigen Verbindungen sind, wie bereits zuvor angemerkt, eher auf den Precursor Polyacrylnitril zurückzuführen als auf die Oberflächenvorbehandlung.

Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sind sogenannte „shake-up“-Signale, die auf einem Nebeneffekt während der Photoelektronen-Anregung beruhen und besonders bei graphitischen Proben auftreten.

Beim Vergleich der aus der Peakanalyse ermittelten Konzentrationen der funktionellen Gruppen der C1s- und O1s-Signale weisen die $[COO]$ -Gruppen eine gute Übereinstimmung miteinander auf. Der aus dem C1s-Peak bestimmte $[C^* - O]$ -Anteil ist größer als der korrespondierende Anteil im O1s-Signal und deutet darauf, dass neben Hydroxyl-Gruppen auch viele Ether-Gruppen vorhanden sind. Eine weitere Abweichung zeigen die Konzentrationen der carbonylartigen Gruppen auf.

Unter Einbeziehung von XPS-Untersuchungen an definierten, selbstorganisierenden Alkanthi-

ol/Gold Monoschichten (engl. self-assembled monolayer, SAM) [238] und geometrischen Überlegungen lässt sich schließen, dass die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen nicht allein auf der Faseroberfläche vorliegen, sondern auch in oberflächennahen Bereichen (bis zu 10nm von der Faseroberfläche entfernt).

An dieser Stelle ist eine grobe Fehlerabschätzung zur Beurteilen der Relevanz der angepassten Einzelpeaks sinnvoll, jedoch zugleich schwierig zu quantifizieren. Die den gemessenen (C1s- bzw. O1s-) Signalen angepassten Einzelpeaks liegen sehr nahe beieinander und sind nicht basisliniengetrennt, daher schwer voneinander zu unterscheiden. Dies gilt besonders für z.B. $C^* - O$ - und $C^* - N$ -Peaks. Für die Anpassung werden einige Parameter der Einzelfunktionen, z.B. Peaklage und -breite, in engen Grenzen vorgegeben (Kapitel 3.2.5). Ein Fehler von ca. 10 bis 15% der Konzentrationswerte ist lediglich geschätzt und basiert auf den Änderungen der gefitteten Einzelpeakflächen, die während einer sinnvollen Parametervariierung beobachtet worden sind.

Es ist wichtig hervorzuheben, dass diese Ergebnisse aus den Detailspektren einer stark vereinfachten Analyse entsprechen. Es können sich sehr viele, verschiedene funktionelle Gruppen auf der Faseroberflächen bzw. im Faservolumen nahe der Oberfläche befinden, die nicht alle berücksichtigt werden können (z.B. Abbildung 2.3). Daher sind die oben genannten polaren Gruppen nur typische Beispiele für den jeweiligen Bindungsenergiebereich der Einzelpeaks.

Den C-Fasern wird durch ihren Herstellungsprozess ein hoher Anteil graphitartiger Strukturen zugesprochen (Abbildung 2.1). Oberflächennah überwiegen weder die Kohlenstoffatome in amorphen noch in graphitischen Strukturen.

Die graphitartigen Bänder und Schichten der C-Faser haben Korngrenzen und Kanten sowie zahlreiche lokale Inhomogenitäten, z.B. Kohlenstofffünf- und -siebenringe (Kapitel 2.2). Es ist vorstellbar, dass dort (zyklische) aliphatische und aromatische Strukturen gebunden sind. Die graphitartigen Schichten können zudem so orientiert sein, dass diese senkrecht zur Faseroberfläche liegen. Aufgrund der vielen thermischen Prozesse während der Herstellung ist es möglich, dass diese Defekte häufig oberflächennah auftreten.

Auch die Oberflächenvorbehandlung ist zu berücksichtigen. So können durch das Einbringen von funktionellen Gruppen graphitische Schichten zerstört werden. Es werden jedoch bevorzugt jene Stellen funktionalisiert, die bereits die bspw. oben genannten Defektstellen haben. Viele solcher Stellen ermöglichen die gemessene hohe Dichte polarer, funktioneller Gruppen.

Wie bereits erwähnt, entspricht die Informationstiefe von XPS-Messungen typischerweise 10nm , wobei der Informationsgehalt mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche exponentiell abnimmt. Dennoch sind die ermittelten Informationen bezüglich der funktionellen Gruppen ein gemessener Mittelwert und stammen zum großen Teil nicht direkt von der Oberfläche der untersuchten C-Faser, sondern auch aus tiefer liegenden Schichten. Im Hinblick auf die Wechselwirkung der Faseroberfläche mit einer Polymermatrix haben die tieferliegenden Schichten jedoch weniger bzw. keine Relevanz.

Winkelabhängige XPS-Messungen ermöglichen Aussagen über die Verteilung der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche. Untersuchungen von Gardner et al. an PAN-basierten C-Fasern zeigen, dass die Verteilung der funktionellen Gruppen vom Abstand der Faseroberfläche abhängig sein kann. Bei dem von Gardner et al. untersuchten Fasertyp sind an der Oberfläche bevorzugt Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen vorhanden, während sich die $C - O$ einfachgebundenen Gruppen eher in den tieferen Oberflächenschichten befinden. Diese Untersuchungen zeigen außerdem, dass die stickstoffbasierten Gruppen tendenziell im

Faservolumen auftreten [213].

Eine solche Aussage über die Verteilung der funktionellen Gruppen im Fall der untersuchten Sigrafil C30 C-Fasern ist auf Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Dennoch wird davon ausgegangen, dass die vom Hersteller angewandte Vorbehandlung, die C-Fasern oxidierte und daher die Oberfläche tendenziell von sauerstoffhaltigen Gruppen geprägt ist.

4.2.2 Mechanische Eigenschaften/Volumeneigenschaften der C-Faser

Im Hinblick auf den mikromechanischen Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT) wurden einzelne C-Fasern einer Einzelfaser-Zugprüfung unterzogen, denn die uniaxiale Belastung der Zugprüfung findet sich auch im SFFT wieder (Kapitel 4.3). Außerdem sind der Faserdurchmesser und die Zugfestigkeit der Einzelfaser für die Auswertung des SFFT besonders relevant und werden daher im Folgenden genauer betrachtet und diskutiert. Die Ergebnisse der Einzelfaser-Zugprüfung sind in Tabelle 4.12 vorgestellt.

Vor jeder Einzelfaser-Zugprüfung wurde der Querschnitt der C-Faser an einer Stelle mit einem Laser gemessen. Aus den 124 gültigen Messungen errechnet sich ein mittlerer Durchmesser von $d_{fib} = 6,9 \pm 0,4 \mu m$ (Tabelle 4.12).

Der Querschnitt der C-Fasern weist meist eine leicht ovale Form mit ähnlich langen Hauptachsen auf. In einigen wenigen Fällen wurde ein besonders unrunder Querschnitt beobachtet. Dies wird in Abbildung 4.24 mit zwei REM-Aufnahmen von einem typischen und einem außergewöhnlich geformten Querschnitt anhand der Aufsicht je einer C-Faser veranschaulicht. Eine plastische Verformung der C-Faser während der Zugprüfung wurde nicht beobachtet. Die Schwankungen im Durchmesser oder der Form über die Länge der C-Fasern sind prozessbedingt und ergeben sich durch die Spinn- und Streckprozesse bei der Herstellung der C-Fasern.

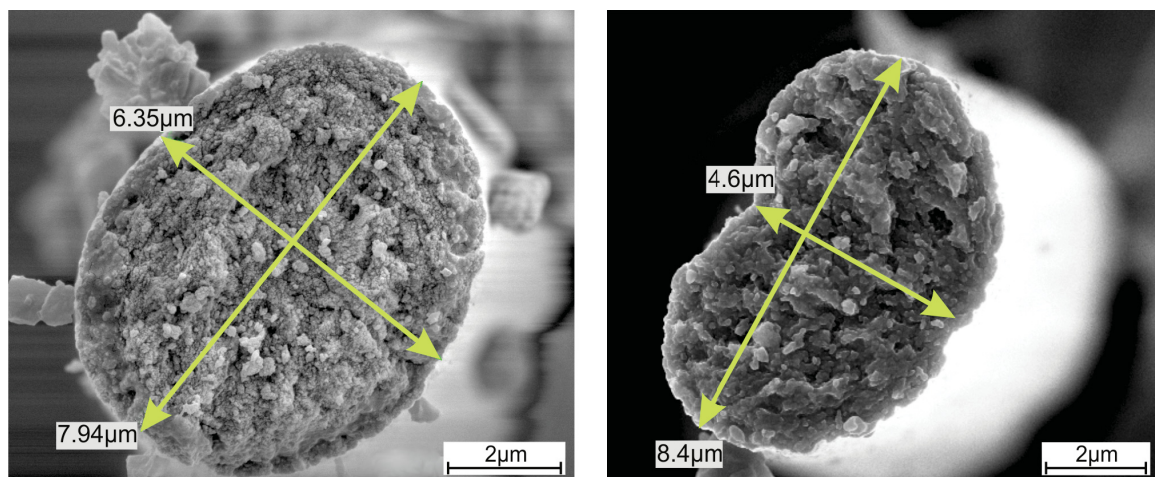


Abbildung 4.24: REM-Aufnahmen des Querschnitts zweier unter Zugbeanspruchung gebrochener C-Fasern. Links: ovale Form; rechts: C-Faser mit unrundem Querschnitt.

Zusätzlich wurde der Durchmesser der C-Faser gravimetrisch bestimmt. Dafür wurden verschieden lange C-Faser Stränge gewogen. Unter der Annahme einer zylindrischen Form der Faser errechnet sich bei Verwendung von Gleichung 3.9 ein mittlerer Durchmesser von

$d_{fib} = 6,9\mu m$. Die Ergebnisse beider Messmethoden stimmen überein und passen zu den Hersteller-Angaben ($d = 7\mu m$) [203].

Tabelle 4.12: Ergebnisse der Einzelfaser-Zugprüfung der C-Faser mit der Prüflänge $L_0 = 32mm$ (m_W = Weibull-Modul).

Faserdurchmesser	E-Modul	Zugfestigkeit
$d_{fib} = 6,91 \pm 0,42\mu m$	$E_{fib} = 196,5GPa$	$\sigma_0 = 5,5GPa$
	$m_W(E_{fib}) = 8,2$	$m_W(\sigma_0) = 5,6$

Die Einzelergebnisse der Zugfestigkeit wurden mit der Zwei-Parameter Weibull-Gleichung ausgewertet (Kapitel 2.2.3). Die Parameter sind der Weibull-Modul m_W und der Skalenparameter σ_0 , in diesem Zusammenhang charakteristische Festigkeit genannt.

Durch die Auftragung der zugeordneten Überlebenswahrscheinlichkeiten gegen die jeweiligen Zugprüfungsergebnisse entsteht das Weibull-Diagramm, aus dessen Regressionsgerade die Weibull-Parameter gewonnen werden (Anleitung im Kapitel 3.2.3). Das Weibull-Diagramm für die Zugfestigkeitsergebnisse der Einzelfasern ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Die Regressionsgerade zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen. Aus der Steigung der Geraden errechnet sich der Weibull-Modul, der für die in dieser Arbeit verwendeten C-Fasern $m_W(\sigma_0) = 5,6$ beträgt. Es ist ein typischer Wert für PAN-basierte C-Fasern, der üblicherweise zwischen $m_W(\sigma_0) = 4$ und 7 liegt [49, 50, 151]. Die charakteristische Festigkeit beträgt $\sigma_0 = 5,5GPa$.

Ebenso wird der charakteristische E-Modul bestimmt. Das dazugehörige Weibull-Diagramm ist im Anhang A.5 abgebildet. Der E-Modul beträgt $E_{fib} = 196,5GPa$. Somit gehören diese C-Fasern zur Klasse der hochfesten C-Fasern.

Das Ergebnis passt zudem zu den XPS-Untersuchungen der Faseroberfläche, nämlich dass ein recht hoher Anteil an aliphatischen Kohlenstoffatomen vorliegt. Hochfeste C-Fasern haben im Vergleich zu hochmoduligen C-Fasern einen wesentlich geringeren Anteil an hochorientierten, defektarmen graphitartigen Strukturen, auch in nahe der Oberfläche [23, 26].

Die Werte der Zugfestigkeit und des E-Moduls aus den Einzelfaser-Zugprüfungen weichen von den Werten aus dem Datenblatt des Herstellers ab ($\sigma_{fib} = 4,0GPa$ und $E_{fib} = 240GPa$) ab [203]. Dies kann damit begründet werden, dass die Datenangaben des Herstellers wahrscheinlich aus Zugprüfungen eines Faserstrangs stammen, der aus vielen tausend Einzelfasern besteht. Dementsprechend unterscheiden sich die Prüfbedingungen ebenso wie die Probengrößen des Herstellers um Größenordnungen von denen der Einzelfaser-Zugprüfung, woraus sich die voneinander abweichenden Prüfergebnisse ergeben. Dies ist besonders gut bei der Zugfestigkeit der C-Faser zu sehen, denn die Festigkeit der Einzelfaser ist erwartungsgemäß größer als die des Faserstrangs (Kapitel 2.2.4).

Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.26 zeigt eine Faser-Bruchfläche nach der Zugbelastung aus seitlicher Perspektive. Die Bruchfläche ist uneben und rau. Es ist keine offensichtliche Brucheinleitungsstelle oder ein Rissfortpflanzungsmuster zu erkennen. Die Fläche der Bruchfläche ist dadurch viel größer als die theoretische Fläche des glatten Querschnitts.

Ein solches Bruchbild ist nach Yao et al. typisch für hochfeste C-Fasern und ist also für die in dieser Arbeit untersuchten C-Fasern zu erwarten. Das Versagen der C-Faser ist demnach nicht

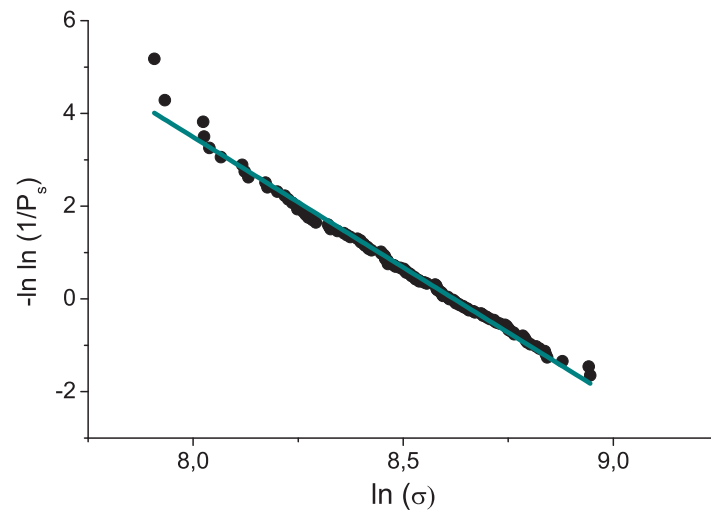


Abbildung 4.25: Weibull-Diagramm: Auftragung der Überlebenswahrscheinlichkeit P_s (als $-\ln(\ln(1/P_s))$) gegen die Zugfestigkeitswerte (als $\ln \sigma$ [MPa]) der Einzelfaser-Zugversuche zur Bestimmung der Weibull-Parameter.

durch besonders große Defekte innerhalb der C-Faser oder auf ihrer Oberfläche hervorgerufen worden, sondern entsteht entweder durch einen, sich in viele Richtungen fortpflanzenden Bruch oder eine Kombination mehrerer kleiner Bruchstellen [239].

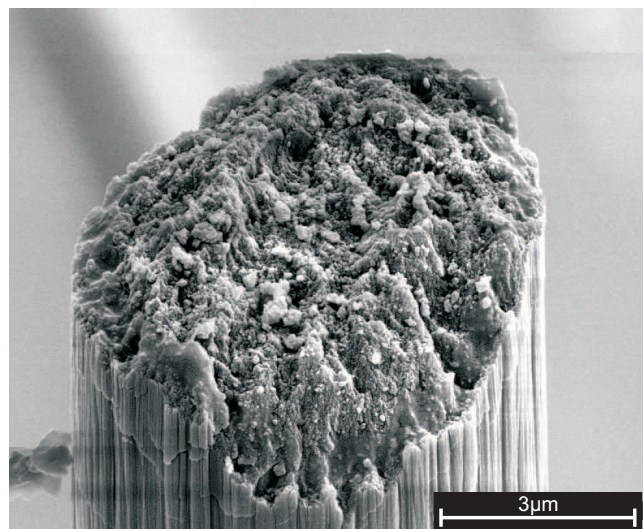


Abbildung 4.26: REM-Aufnahme einer C-Faser Bruchfläche nach einer Zugprüfung.

4.3 Eine Kohlenstofffaser im EP-Polymer - Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)

Der Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT) ist eine mikromechanische Prüfmethode, die zur Untersuchung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung beiträgt, da sie Aussagen zur Kraftübertragung von der Polymermatrix in die C-Faser ermöglicht. Die Auswertung mit dem Kelly/Tyson-Modell bietet die Ermittlung einer Interphasen-Scherfestigkeit (IFSS). Theoretische Grundlagen zum SFFT sind in Kapitel 2.4.2 bzw. die detaillierte Versuchsdurchführung in Kapitel 3.2.4 beschrieben.

Zu Beginn werden einige Mikroskopie-Aufnahmen vorgestellt, die einen ersten Eindruck vom Verlauf und von den Ergebnissen vermitteln (Kapitel 4.3.1), bevor dann die Ergebnisse der unterschiedlichen CF/EP-Polymere im trockenen, wassergesättigten und zum Teil auch rückgetrockneten Zustand miteinander verglichen werden (4.3.2). Die Auswertung und die Diskussion der SFFT-Ergebnisse folgt in Kapitel 4.3.3.

4.3.1 SFFT in Bildern

Während der Prüfung wird nach jedem Dehnungsschritt die C-Faser innerhalb der Gauge-Länge der SFFT-Probe optisch auf die Anzahl der Fragmente untersucht. Die Fragmente entstehen durch mehrfache Faserbrüche der eingebetteten C-Faser im Polymer während des SFFT. Die Faser bricht, wenn der (flächige) Krafteintrag von außen über die Polymermatrix in die Faser die Festigkeit der C-Faser lokal überschreitet.

Die C-Fasern sind mit $d_{fib} = 6,9 \pm 0,4 \mu m$ sehr fein und ein Faserbruch im Polymer wird auch mit einem Mikroskop ohne weitere Hilfsmittel leicht übersehen. Mit Hilfe von polarisiertem Licht wird ein Faserbruch deutlich erkennbar, da dieser von einem hellen, senkrecht und auch längs zur Faser symmetrisch ausgebildeten Muster umrahmt ist, welches durch eine veränderte Spannungssituation der Polymermatrix um den Faserbruch hervorgerufen wird.

In Abbildung 4.27 ist ein Beispiel des intensiven Spannungsdoppelbrechungsmusters um einen Faserbruch im EP_1.5_140_CF abgebildet: Das Muster beginnt am Faserbruch schmal, breitet sich in die Polymermatrix hinaus und löst sich diffus zur Fragmentmitte auf.

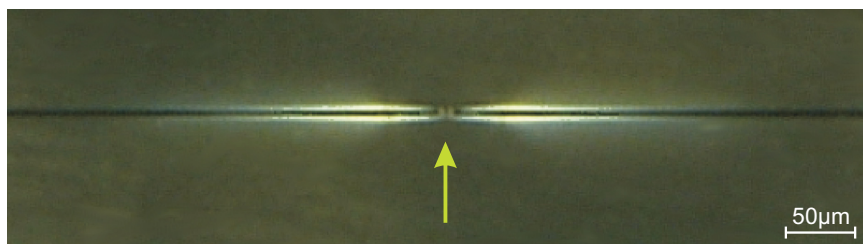


Abbildung 4.27: Faserbruch (grüner Pfeil) innerhalb der Polymermatrix mit einem typischen, symmetrischen, spannungsinduzierten Muster am Beispiel des EP_1.5_140_CF.

Die drei Mikroskopie-Aufnahmen bei unterschiedlichen Dehnungen einer SFFT-Probe in Abbildung 4.28 unterstützen die folgende Beschreibung des Prüfungsverlaufs visuell. Bei einer gewissen Dehnung der SFFT-Probe wird die Faserfestigkeit lokal überschritten und es entstehen erste Faserbrüche, wie in der oberen Aufnahme der Abbildung 4.28 zu sehen.

4 EP-Polymervariationen & deren Einfluss auf die C-Faser/Polymermatrix-Adhäsion

Die schrittweise erhöhte Dehnung der SFFT-Probe verändert nicht die Bruchstellen, sondern führt vielmehr zu weiteren Brüchen der C-Faser (mittlere Aufnahme) bis eine maximale Fragmentanzahl im Gauge-Bereich erreicht ist, die sog. Fragment-Sättigung (untere Aufnahme). Die Länge der entstandenen Fragmente ist zu kurz, um durch weitere Dehnung der Probe genügend große Spannungen aufzubauen, die zum erneuten Faserbruch führen.

Der Zustand der Sättigung ist auch visuell zu erkennen. Die Spannungsdoppelbrechungsmuster reißen sich hintereinander entlang der C-Faser an und die diffusen Seiten der Muster berühren sich annähernd in der Fragmentmitte.

Der Sättigungszustand wird stets experimentell anhand der konstant bleibenden Anzahl von Faserbrüchen bei weiteren Dehnungsschritten überprüft. Dann wird die endgültige Anzahl der Faserbrüche in der Gauge-Länge gezählt bzw. die Fragmentlängen gemessen. In einer geprüften SFFT-Probe sind häufig weit über 20 Faserbrüche zu zählen. Die große Anzahl gezählter Fragmente pro Probe bzw. gemessener Fragmentlängen wirkt sich positiv auf die Aussagekraft der statistischen Auswertung des SFFT aus.

Die in Abbildung 4.28 abgebildeten spannungsinduzierten Muster um die Faserbrüche sind typisch für trockene EP_1.0_140_CF. Diese Form des Musters (wie auch jenes in Abbildung 4.27) ist bei allen trockenen CF/EP-Polymeren wiederzufinden. Risse im EP-Polymer um einen Faserbruch wurden in dieser Arbeit nicht beobachtet.

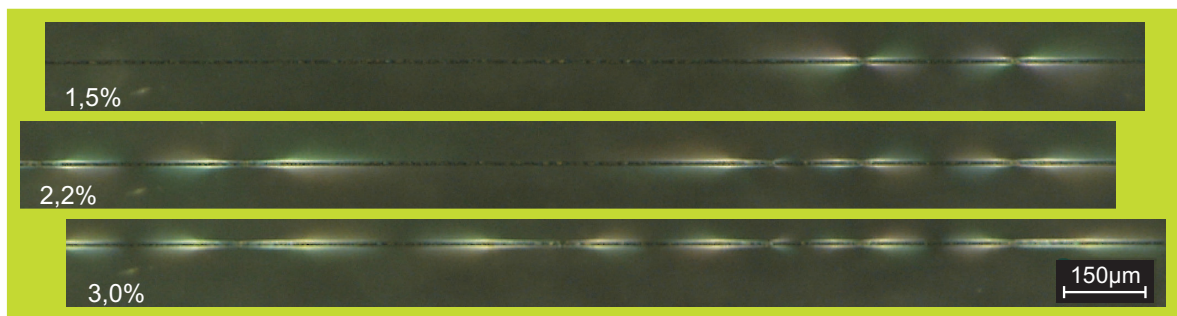


Abbildung 4.28: Mikroskopie-Aufnahmen der C-Faser während einer SFF-Prüfung bei Dehnung $\epsilon = 1,5\%$ (oben), $\epsilon = 2,2\%$ (Mitte) und $\epsilon = 3,0\%$ (unten).

In Abbildung 4.29 ist die Aufsicht auf einen großen Teil der Gauge-Länge (insgesamt $\approx 25\text{mm}$) einer gedehnten und gesättigten EP_1.0_140_CF Probe zeigt. Sie veranschaulicht, wie deutlich die vielen, hintereinander auftretenden Spannungsdoppelbrechungsmuster zu sehen sind.

Generell sind die in dieser Arbeit genutzten EP-Polymere mit $\epsilon_M = 2$ bis 5% wenig flexibel. Daher versagen einige Single-Fibre Verbunde während der Prüfung (diese SFFT-Proben wurden verworfen) oder am Ende der Prüfung im gesättigten Zustand. Es ist kein gewollter Effekt, doch er ermöglicht einen interessanten Blick auf die entstandenen Bruchflächen. Der Bruch der SFFT-Probe bringt die Faser/Polymermatrix-Grenzfläche und auch einen Teil der eingebetteten C-Faser hervor, die normalerweise während der Prüfung nicht zugänglich ist (Abbildung 4.30).

Im oberen Teil der Abbildung 4.30 ist am Beispiel des EP_1.0_140_CF eine mikroskopische Aufnahme beider Bruchstücke einer SFFT-Probe gezeigt, wie sie während der Prüfung zu sehen ist.

4.3 Eine Kohlenstofffaser im EP-Polymer - Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)



Abbildung 4.29: Mikroskopie-Aufnahme: Übersicht einer fragmentierten C-Faser im Referenz-EP-Polymer.

In Proben-Längsrichtung betrachtet, liegen die Bruchflächen des EP-Polymers und des nächstgelegenen Faserbruchs an unterschiedlichen Stellen. Ein Teil der eingebetteten C-Faser wird aus dem EP-Polymer herausgezogen (Faser Pull-Out). Aus dem linken Bruchstück der SFFT-Probe ragt die C-Faser ca. $150\mu\text{m}$ heraus, während im anderen Bruchstück die entsprechende Aussparung im EP-Polymer zu finden ist.

Die REM-Aufnahmen im unteren Teil der Abbildung 4.30 zeigen die Aufsicht auf die Bruchflächen der SFFT-Probe im Detail. In der linken Spalte ist die herausragende C-Faser zu sehen. An der C-Faser haften keine Polymer-Bruchstücke. Die Vergrößerung zeigt, dass die C-Faser auf dem Niveau der Bruchfläche des Polymers von dem Polymer gelöst ist. Dieses Ablösen könnte während des Fragmentierungsprozesses, als Debonding oder Interfacial Cracking, stattfinden. Ein Debonding wurde anhand der spannungsinduzierten Muster der CF/EP-Polymere im trockenen Zustand nicht beobachtet. Die Ablösung kann aber auch erst beim Versagen der SFFT-Probe auftreten: Durch die freigesetzte Energie beim Polymerbruch löst sich die C-Faser in der Region um den Bruch vom Polymer.

Die zwei rechten REM-Aufnahmen in Abbildung 4.30 zeigen das zweite Bruchstück mit dem Loch im EP-Polymer, in dem die Faser steckte. Die Oberfläche des EP-Polymers in dem Loch hat eine Oberflächenstruktur, die derjenigen der C-Faser entspricht. Das EP-Polymer ummantelte die Faser während der Herstellung und haftete nach der Härtung an der Oberfläche der C-Faser. Das lässt vermuten, dass die Faser/Polymermatrix-Ablösung erst während des SFFT durch den Bruch der Probe stattgefunden hat.

4 EP-Polymervariationen & deren Einfluss auf die C-Faser/Polymermatrix-Adhäsion

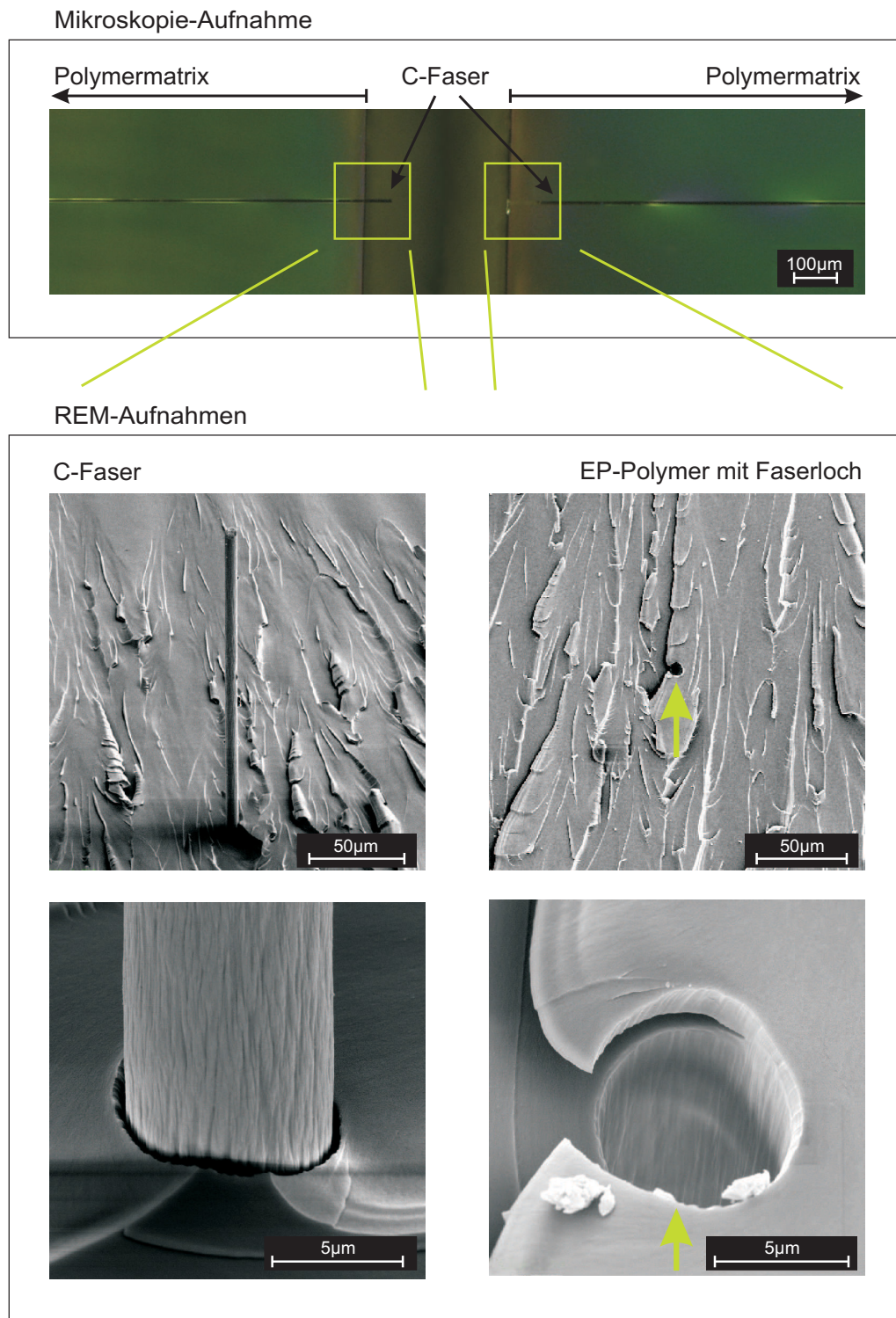


Abbildung 4.30: Entzweigebrochene EP_1.0_140_CF Probe. Oben: Mikroskopie-Aufnahme beider Bruchstücke. Unten: REM-Aufnahmen der Aufsicht der Bruchflächen. Linke Seite: Bruchseite mit der herausragenden C-Faser. Rechte Seite: Gegenstück-Bruchseite mit dem Loch im EP-Polymer (markiert mit grünen Pfeilen).

4.3.2 EP-Polymere in Wechselwirkung mit einer C-Faser- Die Ergebnisse

Die niedrige Bruchdehnung aller EP-Polymere ($\epsilon_M \leq 5\%$) führt dazu, dass einige EP-Polymere sich nicht für den SFFT eignen, weil für die Durchführung der Prüfung bis hin zum Erreichen der Fragment-Sättigung eine gewisse Flexibilität des EP-Polymers nötig ist [129, 160, 164]. Von den neun untersuchten EP-Polymeren eignen sich vier nicht als Polymermatrix für den SFFT, weil deren $\epsilon_M \approx 2\%$ ist: EP_1.0_60 mit ca. 90% Umsatz, das bei 190°C nachgehärtete EP_1.0_190³, das epoxidreiche EP_0.8_140 und das aminreichste EP_2.0_140. Die Nichteignung wurde auch experimentell bestätigt, wobei diese SFFT-Proben vor Beginn bzw. während des Fragmentierungsprozesses versagten. Daher werden diese EP-Polymere im folgenden Kapitel nicht mehr berücksichtigt.

Die im SFFT als Polymermatrix untersuchten EP-Polymere sind in Abbildung 4.31 farblich hervorgehoben. Diese CF/EP-Polymere wurden sowohl im trockenen als auch wassergesättigten Zustand untersucht.

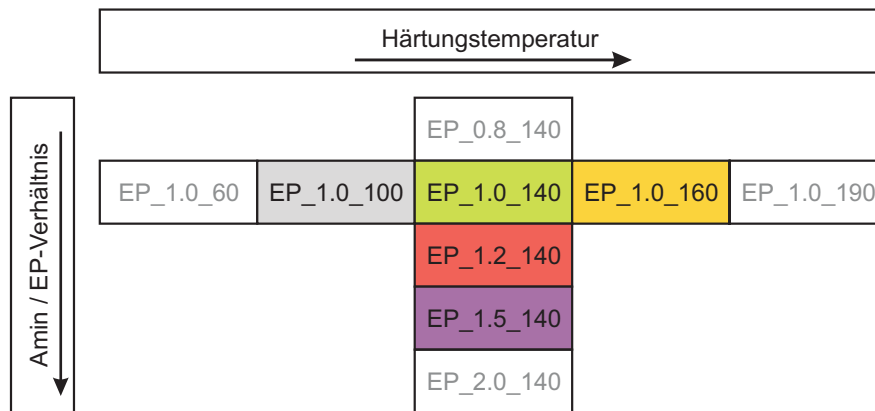


Abbildung 4.31: Vorstellung aller für den SFFT geeigneten und erfolgreich getesteten CF/EP-Polymere (farblich markiert).

Die trockenen CF/EP-Polymere

In Abbildung 4.32 ist der Verlauf des Fragmentierungsprozesses während der SFF-Prüfung, d.h. die wachsende Anzahl der Faserbrüche in Abhängigkeit von der zunehmenden Dehnung am Beispiel neun ausgewählter EP_1.0_140_CF SFFT-Proben dargestellt. Diese Darstellung verdeutlicht, bei welcher Dehnung des Single-Fibre Verbunds ϵ der Fragmentierungsprozess

³Anmerkung zu EP_1.0_190: Es war nicht möglich Single-Fibre Verbunde des EP_1.0_190_CF mit intakter C-Faser herzustellen. Bereits während der Herstellung ist die C-Faser im EP-Polymer mehrfach gebrochen, immer begleitet von einem sichtbaren Polymerriss. Dies lässt sich wahrscheinlich auf die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der C-Faser und des EP_1.0_190 zurückführen, die durch die hohe Temperaturdifferenz (der Aufheiz- und Abkühlungsschritte) zu genügend starken Spannungen zwischen der C-Faser und dem mittlerweile gehärteten EP-Polymer führt, dass es zu diesen Faserbrüchen kommt. Das mögliche Auftreten thermisch induzierter Faserbrüche oder Polymerrisse wurde auch von Palmese et al. in einem anderen Kontext angemerkt [126]. Daraus folgt, dass bei einer CFK-Herstellung, die häufig bei ähnlich hohen Temperaturen stattfindet, die (Temperatur der) Härtung des Polymers und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu berücksichtigen sind, da einzelne Faserbrüche im CFK evtl. unbemerkt bleiben und zu einer verminderten Festigkeit des Materials führen. Weitere experimentelle Schritte sind nötig, um diese These zu bestätigen.

anfängt und endet. Zudem zeigt sie die Bandbreite an SFFT-Ergebnissen, wie sie für eine Faser/Polymermatrix-Kombination in dieser Arbeit erhalten wird.

Der Verlauf der Fragmentierung der C-Faser in den EP_1.0_140_CF kann wie folgt zusammengefasst werden: Bis zu einer Dehnung der SFFT-Proben von $\epsilon = 1\%$ werden keine Faserbrüche beobachtet. Zwischen $\epsilon = 1$ und 2% erfolgen die ersten Faserbrüche, es entstehen Faser-Fragmente. Mit steigender Dehnung wächst zunächst die Anzahl der Faserbrüche rapide an, bevor sich diese nach wenigen weiteren Dehnungsschritten einem konstanten Wert annähert. Die Fragment-Sättigung der EP_1.0_140_CF wird bei knapp über $\epsilon > 3\%$ erreicht.

In den vorgestellten SFFT-Proben des EP_1.0_140_CF werden innerhalb der Gauge-Länge (ca. 25mm) 49 bis 76 Faserbrüche in der Sättigung erreicht. Auch im Verlauf des Fragmentierungsprozess unterscheidet sich das Verhalten dieser SFFT-Proben.

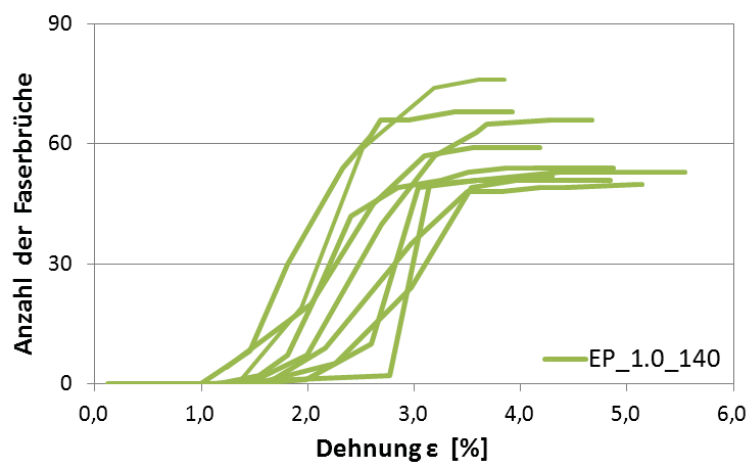


Abbildung 4.32: Anzahl der Faserbrüche in Abhängigkeit der steigenden Dehnung von neun Proben des EP_1.0_140_CF.

Für die Auswertung mit dem Kelly/Tyson-Modell ist die maximale Anzahl der Faserbrüche bzw. die damit errechnete mittlere Fragmentlänge im Sättigungszustand relevant (Kapitel 2.4.3). Diese Fragment-Sättigung wird für alle in diesem Kapitel vorgestellten CF/EP-Proben erreicht.

Die mittlere Fragmentlänge kann unterschiedlich bestimmt werden (Kapitel 3.2.4). Zwei Methoden werden im Folgenden vorgestellt, die mit der Bezeichnung \bar{L} und \bar{l} unterscheiden werden.

Aus allen gültigen Proben des EP_1.0_140_CF ergeben den Mittelwert von 59 ± 9 Faserbrüchen pro Probe. Aus dem Quotienten der Gauge-Länge und der Fragmentanzahl einer SFFT-Probe errechnet sich über den arithmetischen Mittelwert für alle SFFT-Proben eine mittlere Fragmentlänge \bar{L} . Für EP_1.0_140_CF beträgt $\bar{L} = 434 \pm 61 \mu m$. Zum Vergleich sind in Tabelle 4.13 die SFFT-Ergebnisse der zwei aminreichen CF/EP-Polymere angegeben. Die zentralen Informationen aus dieser Tabelle sind: Die Anzahl der Faserbrüche und die mittlere Fragmentlänge \bar{L} der drei CF/EP-Polymere unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Des Weiteren sind die Standardabweichungen von \bar{L} mit 10 bis 15% bei allen drei EP-Polymeren ähnlich groß. Abweichungen von über 10% werden generell bei allen CF/EP-Polymeren beobachtet.

4.3 Eine Kohlenstofffaser im EP-Polymer - Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)

Tabelle 4.13: Ergebnisse des SFFT für die EP_XX_140_CF: die Anzahl der Fragmente, die Faserbruchdichte und die mittleren Fragmentlängen \bar{L} sowie \bar{l} .

EP-Polymer	mittl. Anzahl Faserbrüche	Faserbruchdichte [Anzahl/mm]	mittl. Fragmentlänge	
			\bar{L} [μm]	\bar{l} [μm]
EP_1.0_140	59,3 \pm 9,3	2,4 \pm 0,4	434 \pm 61	419 \pm 54
EP_1.2_140	51,0 \pm 7,9	2,0 \pm 0,3	507 \pm 62	502 \pm 79
EP_1.5_140	56,4 \pm 9,3	2,2 \pm 0,2	455 \pm 42	439 \pm 55

Eine detailliertere Betrachtung der SFFT-Ergebnisse liefert die mittlere Fragmentlänge \bar{l} , ermittelt aus der Fragmentlängen-Verteilung. So bestehen die Rohdaten aus einzeln vermessenen Fragmenten. So wird auch der Vorteil des hohen Informationsgehalts für die statistische Stichprobenerhebung, die der SFFT bietet, deutlich. Durch die elf geprüften und vermessenen Proben des trockenen EP_1.0_140_CF stehen insgesamt 657 Fragmentlängen für die Bildung einer Fragmentlängen-Verteilung zur Verfügung. Die Anzahl der vermessenen Fragmente der anderen CF/EP-Polymere liegt zwischen 460 und 630⁴.

Bei der Vermessung der Fragmentlängen sind keine auffällig längeren oder kürzeren Fragmente am Rand oder in der Mitte der SFFT-Proben beobachtet worden. Die unterschiedlichen Fragmentlängen sind in der Gauge-Länge der SFFT-Proben gleichmäßig verteilt.

Für die oben vorgestellten CF/EP-Polymere unterschiedlicher Amin/EP-Verhältnisse sind die in der Sättigung gemessenen Fragmentlängen als Histogramm mit der Klassenbreite von 100 μm in der Abbildung 4.33 dargestellt.

Im Histogramm sind nur geringe Unterschiede in den Fragmentlängen der SFFT-Proben der drei verschiedenen EP-Polymere zu beobachten. In den SFFT-Proben des EP_1.0_140 (grün) sind die Fragmentlängen l zwischen 50 und 850 μm verteilt. Am Häufigsten sind die Fragmente mit der Länge zwischen 250 und 450 μm , während sie in EP_1.5_140_CF (violett) und besonders in EP_1.2_140_CF (rot) um ca. eine Klassenbreite zu längeren Fragmenten verschoben sind. Die Verteilung der Fragmentlängen des EP_1.2_140_CF hat im Vergleich zu den anderen beiden rechtsschiefen Verteilungen ein symmetrischeres Erscheinungsbild.

Die mittleren Fragmentlängen \bar{l} , gewonnen aus der Anpassung der Fragmentlängen durch die log-Normal-Verteilung (Kapitel 3.2.4), sind in der letzten Spalte der Tabelle 4.13 angegeben. Beim Vergleich mit \bar{L} sind die Werte für die mittleren Fragmentlängen um wenige Mikrometer (5 bis 16 μm) geringer. Diese sind im Vergleich zur Standardabweichung von \bar{l} (40 bis 80 μm) vernachlässigbar. Mit der Auswertung über die gemessenen Fragmentlängen wird die nicht-symmetrische Fragmentlängen-Verteilung berücksichtigt und deshalb wird \bar{l} für die folgende Auswertung und Diskussion genutzt.

In Abbildung 4.34 ist das Histogramm der Fragmentlängen-Verteilungen der drei stöchiometrisch ausgeglichenen CF/EP-Polymere dargestellt, die bei unterschiedlichen Härtungstemperaturen gehärtet wurden. In der Grafik wird die Ähnlichkeit der drei Fragmentlängen-Verteilungen deutlich.

Die \bar{l} -Werte für alle fünf trockenen CF/EP-Polymere sind in Abbildung 4.35 gezeigt. Im

⁴Für die Ermittlung von \bar{l} der wassergesättigten und rückgetrockneten SFFT-Proben standen jeweils mindestens 220 (bis 540) vermessene Fragmentlängen pro CF/EP-Polymer zur Verfügung.

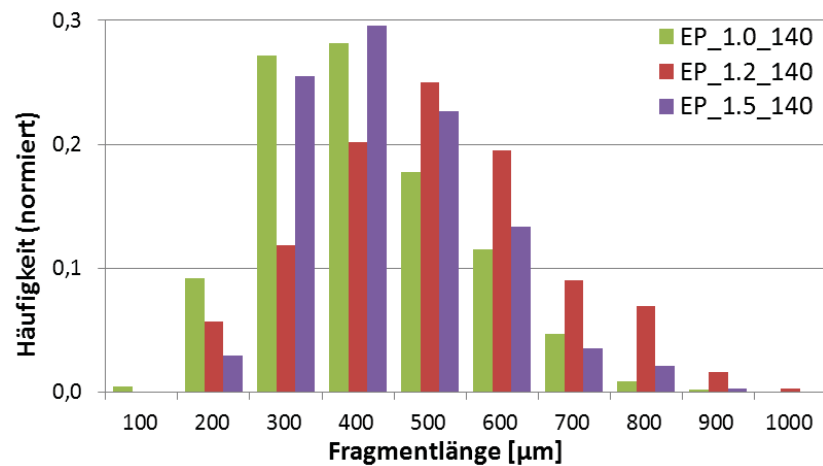


Abbildung 4.33: Histogramm der Fragmentlängen-Verteilungen der EP_XX_140_CF: Einfluss des Amin/EP-Verhältnisses.

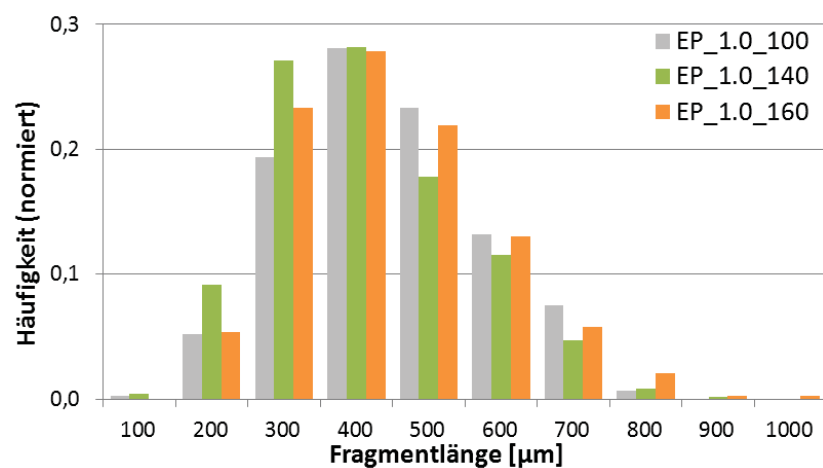


Abbildung 4.34: Histogramm der Fragmentlängen-Verteilungen der EP_1.0_YY_CF: Einfluss der Härtungstemperatur.

4.3 Eine Kohlenstofffaser im EP-Polymer - Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)

trockenen Zustand liegen die Werte für \bar{l} zwischen 400 und knapp über $500\mu m$. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung von jeweils 10 bis 15% sind keine signifikanten Unterschiede zu beobachten.

Abweichungen der einzelnen Fragmentlängen von \bar{l} sind in dieser Größenordnung nicht ungewöhnlich [132, 197]. Im SFFT steht das Bruchverhalten der C-Faser im Vordergrund. Im Kapitel 2.2.4 und in den Ergebnissen der Einzelfaser-Zugprüfungen (Kapitel 4.2) wurde auf das volumenabhängige und defektgeprägte Versagensverhalten von C-Fasern eingegangen. Wenn die Festigkeit der C-Faser eine gewisse Streuung hat, wird diese auch im SFFT, an der Streuung der Fragmentlängen, zu finden sein.

Eine tabellarische Darstellung der Zahlenwerte für \bar{l} aller CF/EP-Polymere ist im Anhang A.7 zu finden; die Parameter μ und w , der an die Daten der Fragmentlängen-Verteilung optimierten log-Normal-Verteilung finden sich im Anhang A.8.

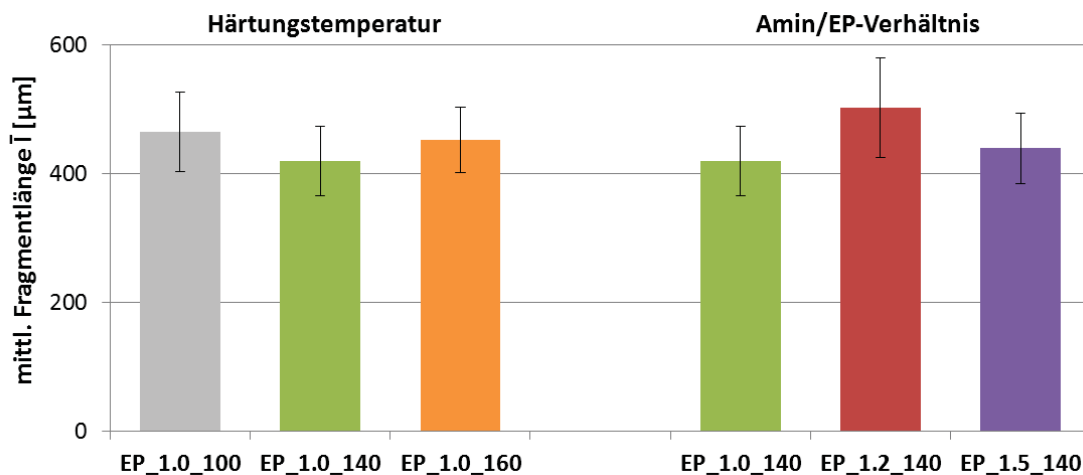


Abbildung 4.35: Mittlere Fragmentlängen \bar{l} der CF/EP-Polymere aus der Fragmentlängen-Verteilung: Einfluss der Härtungstemperatur (links) und des Amin/EP-Verhältnisses (rechts).

Die wassergesättigten CF/EP-Polymere

Es ist zu erwarten, dass wassergesättigte SFFT-Proben sich im SFFT anders verhalten als trockene SFFT-Proben, denn die im Polymer diffundierenden Wassermoleküle befinden sich auch in der Nähe der Faseroberfläche. Das Wasser in den reinen EP-Polymeren verändert einige Polymer-Eigenschaften, wie im vorherigen Kapitel 4.1.3 vorgestellt wurde. Generell wird feuchten, Wasser-enthaltenden CFK eine schwächere Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung als frisch hergestellten, trockenen vorhergesagt [3, 4] (Kapitel 2.4.5).

Die SFFT-Untersuchungen zeigen, dass sich wassergesättigte CF/EP-Polymere tatsächlich anders verhalten als trockene. Dieser Unterschied ist schon während der SFFT-Prüfung visuell wahrzunehmen, weil schon die ersten Faserbrüche ein auffällig anderes Spannungsdoppelbrechungsmuster aufweisen als bei trockenen SFFT-Proben. Zum Ende einer Prüfung, bei Erreichen der Fragment-Sättigung, fällt auch die geringere Anzahl der Faserbrüche bzw. die tendenziell längeren Faser-Fragmente auf, wie in der folgenden Abbildung 4.36 zu erkennen ist.

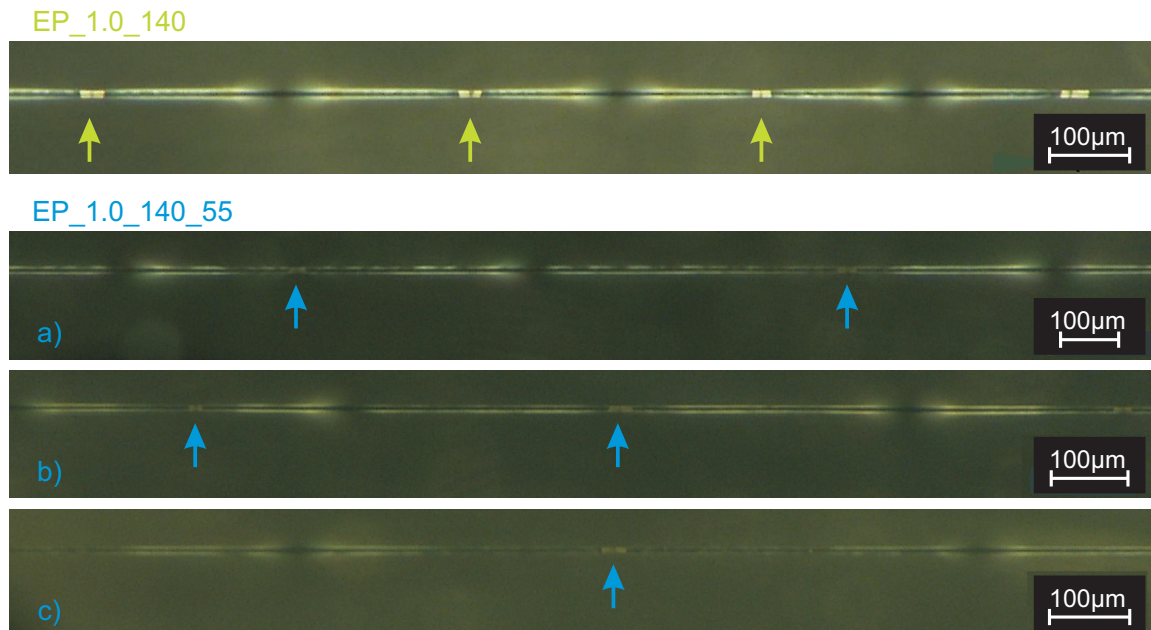


Abbildung 4.36: Vergleich von Mikroskopie-Aufnahmen der C-Faser Fragmente in trockenen (ganz oben) und wassergesättigten SFFT-Proben des Referenz-EP-Polymers (untere drei Aufnahmen). Die Faserbrüche sind mit grünen (trocken) bzw. blauen (wassergesättigt) Pfeilen markiert.

In dieser Abbildung sind drei repräsentative Mikroskopie-Aufnahmen von Faserbrüchen und ihren Spannungsdoppelbrechungsmustern im wassergesättigten EP_1.0_140_CF im Vergleich zu einer typischen Mikroskopie-Aufnahme einer trockenen Probe dargestellt. Die Aufnahmen stammen von SFFT-Proben, die die Fragmente-Sättigung erreicht haben.

Als erstes fällt der Unterschied in der Intensität der Spannungsdoppelbrechungsmuster ins Auge. In trockenen SFFT-Proben sind die Faserbrüche deutlich erkennbar, die spannungsinduzierten Muster „leuchten“ intensiv um den Faserbruch bis hin zur Fragment-Mitte und heben das Fragment der C-Faser merklich hervor. Im Gegensatz dazu erscheinen die Aufnahmen wassergesättigter SFFT-Proben viel kontrastärmer und diffuser. Die Faserbrüche treten weniger stark hervor und werden nur schwach von den spannungsinduzierten Mustern eingeraht (Aufnahme b)). Häufig sind diese Muster zusätzlich nicht durchgängig vom Faserbruch bis hin zur Faser-Mitte, sie erscheinen unregelmäßig (Aufnahme a)) oder beginnen erst in einem deutlichen Abstand von mehreren Mikrometern von dem Faserbruch entfernt (Aufnahme c)).

Im Folgenden wird das Fragmentierungsverhalten von wassergesättigten SFFT-Proben vorgestellt. Dazu eignet sich die Darstellung der Anzahl der auftretenden Faserbrüche in Abhängigkeit von der wachsenden Dehnung der SFFT-Proben, die für trockene EP_1.0_140_CF bereits vorgestellt wurde (Abbildung 4.32). Dementsprechend stellt Abbildung 4.37 das Fragmentierungsverhalten der C-Faser im wassergesättigten EP_1.0_140_CF im Vergleich zum trockenen EP_1.0_140_CF vor.

Der Fragmentierungsprozess beginnt bei einer Dehnung der SFFT-Probe von $\epsilon \approx 1\%$ und

4.3 Eine Kohlenstofffaser im EP-Polymer - Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)

erreicht die Sättigung bei ca. 2,5% bis 3,5%. Pro SFFT-Probe werden 24 bis 44 Faserbrüche gezählt. Im Mittel ergibt dies $35,2 \pm 7,0$ Fragmente pro Probe.

Im Vergleich zu den trockenen SFFT-Proben erscheint die Fragmentierung der C-Faser und ebenso die Sättigung tendenziell ein wenig früher, d.h. bei einer geringeren Dehnung einzusetzen. Zudem werden in der Sättigung weniger Faserbrüche gezählt. Angesichts der Bandbreite der gezählten Faserbrüche pro SFFT-Probe unterscheidet sich die wassergesättigte SFFT-Probe mit den meisten Faserbrüchen (43 Faserbrüche) nur wenig von der trockenen SFFT-Probe des EP_1.0_140_CF mit den wenigsten Faserbrüchen (49 Faserbrüche).

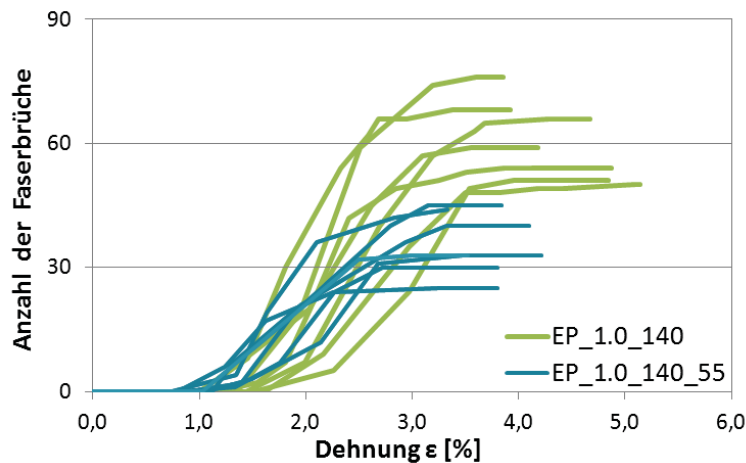


Abbildung 4.37: Fragmentierung der C-Faser als Anzahl der Faserbrüche in der Gauge-Länge in Abhängigkeit von der Dehnung der SFFT-Probe: Vergleich zwischen trockenen (grün) und wassergesättigten (blau) Proben des EP_1.0_140_CF.

Die Fragmentlängen-Verteilung, in Form eines Histogramms, des EP_1.0_140_CF im trockenen und wassergesättigten Zustand sind in Abbildung 4.38 gezeigt. Die Fragmentlängen-Verteilung der wassergesättigten SFFT-Proben hat weiterhin eine rechtsschiefe Einhüllende. Im Vergleich zur Fragmentlängen-Verteilung der trockenen Proben ist die Verteilung der wassergesättigten SFFT-Proben zu größeren Fragmentlängen verschoben und ist viel breiter. In der Fragment-Sättigung sind die Fragmentlängen in wassergesättigten SFFT-Proben bis zu $1300\mu m$ lang.

Die entsprechenden Histogramme der Fragmentlängen-Verteilungen der anderen vier CF/EP-Polymere zeigen den gleichen Effekt der Verschiebung zu längeren Fragmentlängen und werden deswegen hier nicht weiter besprochen. Sie sind jedoch in den Abbildungen A.6 und A.7 im Anhang A.6 zu finden.

Die Parameter μ und w der an die Daten optimierten log-Normal-Verteilung der wassergesättigten CF/EP-Polymere sind in der Tabelle A.8 im Anhang notiert.

Die mittleren Fragmentlängen \bar{l} aller CF/EP-Polymere sind in Abbildung 4.39 dargestellt, jeweils die drei CF/EP-Polymere der Variation der Härtungstemperatur und die der verschiedenen Amin/EP-Verhältnisse nebeneinander. Die Ergebnisse der wassergesättigten SFFT-Proben sind denen der trockenen Proben direkt gegenübergestellt. Die tabellarische Darstellung der Zahlenwerte ist im Anhang A.7 zu finden.

4 EP-Polymervariationen & deren Einfluss auf die C-Faser/Polymermatrix-Adhäsion

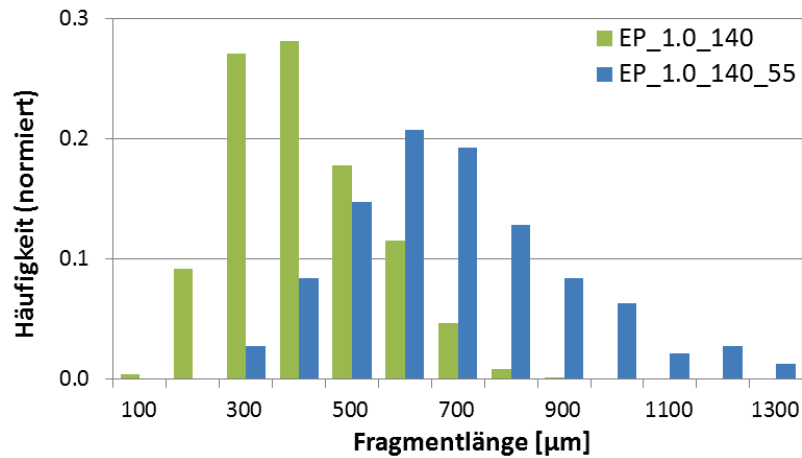


Abbildung 4.38: Vergleich der Histogramme der Fragmentlängen-Verteilungen der trockenen und wassergesättigten Proben des EP_1.0_140_CF.

Die \bar{l} der wassergesättigten CF/EP-Polymere liegen zwischen $\bar{l}(H_2O) = 580$ und $760 \mu\text{m}$. Dennoch unterscheiden sich die Werte der verschiedenen CF/EP-Polymer-Variationen nicht signifikant voneinander. Dies wurde schon bei \bar{l} der trockenen CF/EP-Polymere beobachtet. Im Vergleich zum entsprechenden \bar{l} trockenen Zustand ist $\bar{l}(H_2O)$ für alle CF/EP-Polymere signifikant größer. Während $\bar{l}(H_2O)$ für EP_1.0_100_CF und EP_1.0_140_CF um 60 bis 70% steigt, beträgt der Unterschied bei den anderen drei EP-Polymeren immerhin zwischen 30 bis 40%.

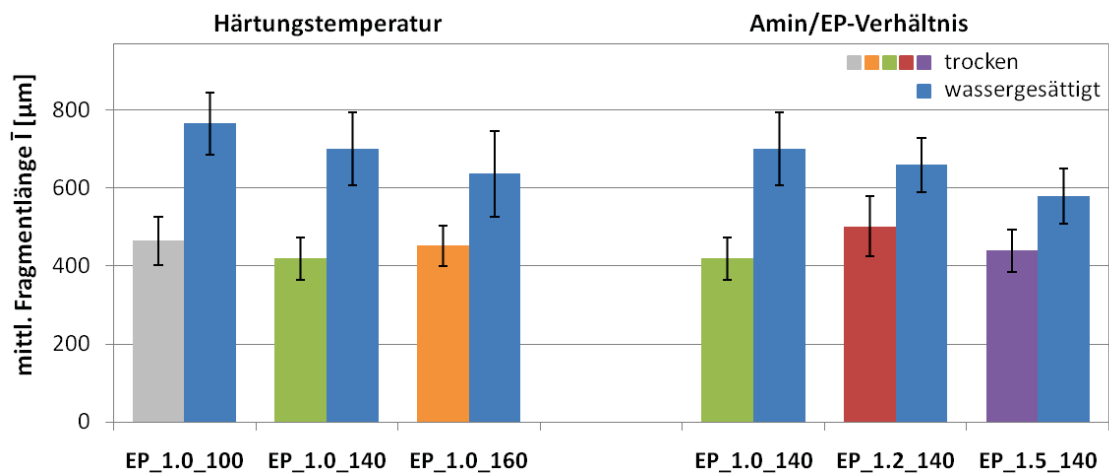


Abbildung 4.39: Mittlere Fragmentlängen \bar{l} der wassergesättigten CF/EP-Polymere im Vergleich zum trockenen Zustand: Einfluss der Härtungstemperatur (links) und des Amin/EP-Verhältnisses (rechts).

Einfluss der Rücktrocknung der wassergesättigten SFFT-Proben

Die drei CF/EP-Polymere mit unterschiedlichen Amin/EP-Verhältnissen wurden auch im rückgetrockneten Zustand im SFFT geprüft. Dafür wurden bereits wassergesättigte SFFT-Proben im Ofen getrocknet. Mit diesem Experiment kann geprüft werden, ob das Vorhandensein und das darauffolgende Entfernen der Wassermoleküle einen anhaltenden Einfluss auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung haben.

Die mikroskopische Aufnahme der spannungsinduzierten Muster in rückgetrockneten CF/EP-Polymeren ist in Abbildung 4.40 abgebildet. Die Muster gleichen von der Art denen der trockenen SFFT-Proben. Die Ähnlichkeit der beiden Zustände wird auch im Vergleich der Fragmentlängen-Verteilungen von EP_1.0_140_CF im trockenen und rückgetrockneten (redry) Zustand in Abbildung 4.41 deutlich, denn sie unterscheiden sich kaum voneinander.

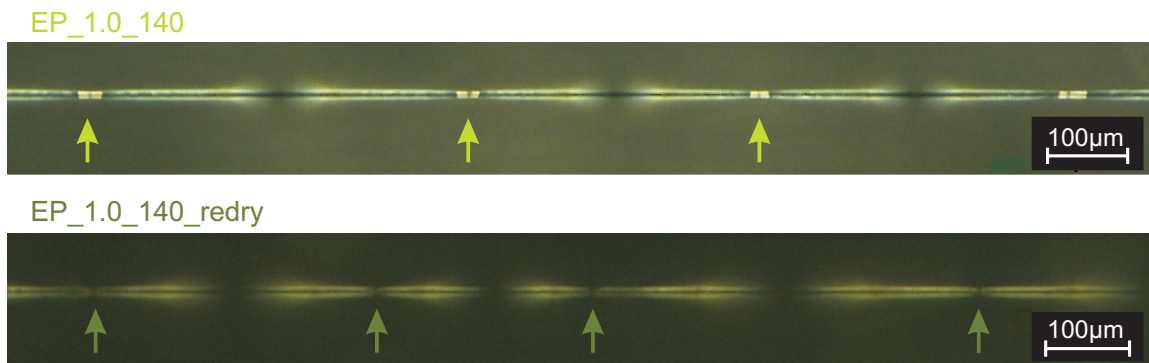


Abbildung 4.40: Mikroskopie-Aufnahmen der C-Faser Fragmente im trockenen (oben) und rückgetrockneten EP_1.0_140_CF (unten) mit markierten Faserbrüchen.

Auch die Fragmentlängen-Verteilungen der rückgetrockneten aminreichen EP_1.2_140_CF und EP_1.5_140_CF ähneln im Erscheinungsbild stark denjenigen im trockenen Zustand (Abbildung A.8 im Anhang A.6). Im Anhang A.8 sind die zugehörigen Parameter μ und w der log-Normal-Verteilung der rückgetrockneten CF/EP-Polymere tabellarisch zusammengefasst.

Aus diesen Verteilungen ergeben sich mittlere Fragmentlängen $\bar{l}(\text{redry})$ zwischen ca. 400 und 500 μm (Abbildung 4.42). Die $\bar{l}(\text{redry})$ eines CF/EP-Polymers unterscheidet sich nicht von einander und auch nicht vom jeweiligen originalen, trockenen Zustand (\bar{l}). Von der Standardabweichung unabhängig betrachtet, sind die Fragmentlängen in trockenen und rückgetrockneten SFFT-Proben einer CF/EP-Polymervariation zueinander ähnlicher als zu den jeweils anderen CF/EP-Polymeren. So werden im EP_1.2_140_CF, sowohl trocken als auch rückgetrocknet, tendenziell längere Faser-Fragmente beobachtet als in EP_1.0_140_CF und EP_1.5_140_CF.

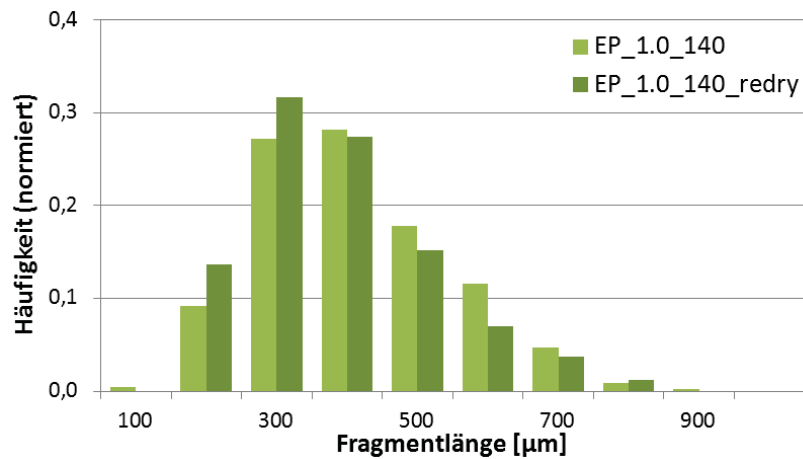


Abbildung 4.41: Histogramm der Fragmentlängen-Verteilungen der trockenen und rückgetrockneten EP_1.0_140_CF.

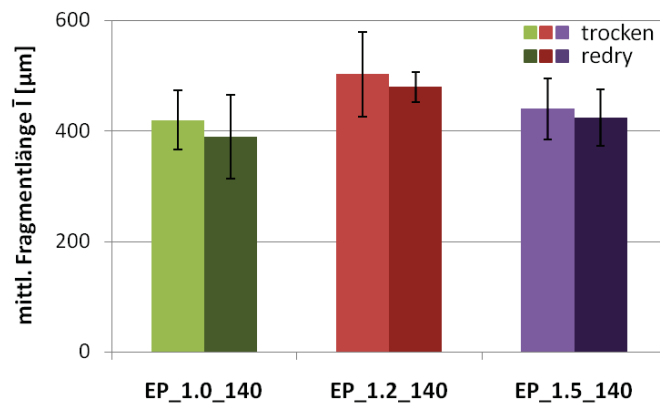


Abbildung 4.42: Mittlere Fragmentlängen $\bar{l}(\text{redry})$ der rückgetrockneten CF/EP-Polymere aus der Fragmentlängen-Verteilung im Vergleich zu \bar{l} im trockenen Zustand: Einfluss des Amin/EP-Verhältnisses.

4.3.3 Auswertung und Diskussion des SFFT

In einigen Publikationen werden die Ergebnisse des SFFT nur anhand der mittleren Fragmentlängen diskutiert und es wird auf eine weitere Auswertung anhand eines Modells verzichtet [132, 146, 177]. Dieser Verzicht könnte damit erklärt werden, dass die errechneten, absoluten IFSS-Werte von den angewandten Modellen beeinflussbar sind und die mittleren Fragmentlängen reine, doch bereits interpretierbare Messergebnisse sind. Daher hat der alleinige IFSS-Wert wenig Aussagekraft (Kapitel 2.4.3 und 2.4.5). Innerhalb einer Experimentreihe mit gleichen Prüfbedingungen werden dem SFFT jedoch grundlegende, vertrauenswürdige Aussagen zugesprochen [147].

Daher werden die SFFT-Ergebnisse der CF/EP-Polymere in dieser Arbeit unter mehreren Gesichtspunkten und immer im Vergleich miteinander betrachtet.

Dieses Kapitel beginnt mit der Betrachtung von Mikroskopie-Aufnahmen, die den SFFT visuell darstellen. Im darauf folgenden Abschnitt werden die mittleren Fragmentlängen \bar{l} und die berechneten IFSS-Werte (Kelly/Tyson-Modell) für die jeweilige CF/EP-Polymervariation diskutiert. Im Anschluss werden die Ergebnisse unter Einbeziehung der E-Moduli des Polymers und der C-Faser betrachtet.

Versagensmodi an der Faser/Polymermatrix

Aufnahmen der spannungsinduzierten Muster um die Faserbrüche ermöglichen Schlussfolgerungen über den Versagensmodus in den Single-Fibre Verbunden der CF/EP-Polymere (Kapitel 2.4.4).

In Abbildung 4.28 wurden typische spannungsinduzierte Muster an Faserbrüchen in trockenen CF/EP-Polymeren gezeigt. Die Form des Musters entspricht demjenigen in Abbildung 2.15 b). Dies weist auf ein Versagen entlang der Grenzfläche zwischen Faser und Polymermatrix und damit auf mittelstarke Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung hin (Kapitel 2.4.4).

Im Abschnitt 4.3.2 wurden typische Spannungsdoppelbrechungsmuster um einen Faserbruch in wassergesättigten EP_1.0_140_CF gezeigt. Dieses Muster wird auch in den anderen wassergesättigten CF/EP-Polymeren beobachtet. Allein anhand der Mikroskopie-Aufnahmen ist eine Änderung der Versagensart im Single-Fibre Verbund zu beobachten. Diese wenig intensiven spannungsinduzierten Muster deuten auf ausgeprägtes, von Wasser-induziertes De-bonding zwischen C-Faser und EP-Polymer hin und lassen damit auf eine eher schwache Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung schlussfolgern, was schon während der Prüfung visuell deutlich wird. Die dunklen Stellen der unregelmäßigen Muster und diejenigen, die erst in weitem Abstand vom Faserbruch entfernt entstehen, lassen auf eine lokale, komplette Faser/Polymermatrix-Ablösung um den Faserbruch schließen [132, 185, 186].

Die rückgetrockneten CF/EP-Polymere weisen im Sinne der spannungsinduzierten Muster den gleichen Versagensmodus auf wie die trockenen CF/EP-Polymere. Nach der Rücktrocknung liegt also wieder eine mittelstarke Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung vor. Daraus folgt, dass die Stärke der Wechselwirkung also wieder erhöht bzw. wiederhergestellt ist. Ob eine vollständige Wiederherstellung der Stärke der Wechselwirkung auf das ursprüngliche Niveau stattfindet, lässt sich aus den Mikroskopie-Aufnahmen nicht sagen.

Charakteristische Risse im Polymer um einen Faserbruch, die während des SFFT entstehen

könnten und auf eine starke Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung deuten würden (Abbildung 2.15 c)), wurden in dieser Arbeit nicht beobachtet. Es ist insofern nicht überraschend, weil die verwendeten Sigrafil C30 C-Fasern unbeschichtet und lediglich oberflächenmodifiziert sind. In der Literatur sind die Polymerrisse meist mit beschichteten C-Fasern beobachtet worden (Kapitel 4.2) [47, 139]. Eine Schlichte beeinflusst die chemische Zusammensetzung um die C-Faser herum. Das noch flüssige unvernetzte Polymer-Gemisch kann, abhängig von z.B. den Härtingsbedingungen, in die polymere Schlichte diffundieren. Diffundieren die Komponenten des flüssigen Polymer unterschiedlich schnell, kommt es zur Entmischung in der Nähe der Faseroberfläche. So entstehen im Verbund Eigenschaftsgradienten in der fasernahen Polymermatrix [13, 189]. In der technischen Anwendung ist ihre Aufbringung üblich, weil sie die Verarbeitung der C-Faser ermöglicht. Mit einer aufeinander abgestimmten Polymermatrix wird der Schlichte auch eine haftvermittelnde Wirkung zugeschrieben. Die Untersuchungen an trockenen Single-Fibre Verbunden und CFK-Laminaten von Drzal et al. zeigten den verstärkt positiven Effekt einer polymerkompatiblen Schlichte für die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung [47].

Dieser Abschnitt zeigt, dass bereits die Mikroskopie-Aufnahmen sehr hilfreich sind. Auch ohne die Berechnung der mittleren Fragmentlänge oder die Anwendung eines der Modelle zur weiteren Auswertung des SFFT ist der Effekt der absorbierten und wieder desorbierten Wassermoleküle im Versagensmodus offensichtlich.

Die Interphasen-Scherfestigkeit (IFSS)

Die Interphasen-Scherfestigkeit (IFSS bzw. τ_{IFSS}) wird nach dem Modell von Kelly & Tyson (Gleichung 2.10) ermittelt. Zur Berechnung der IFSS werden die kritische Fragmentlänge l_c und die an l_c angepasste Zugfestigkeit der Faser benötigt. l_c errechnet sich aus den mittleren Fragmentlängen \bar{l} (aus Kapitel 4.3.2) mit der Gleichung 2.9 und $\sigma_{fib}(l_c)$ wird für jede l_c mit der Gleichung 2.11 extrapoliert unter Verwendung der Daten aus der Einzelfaser-Zugprüfung (Kapitel 4.2).

Die ermittelten IFSS sind für alle untersuchten CF/EP-Polymere im trockenen, wassergesättigten und, wenn vorhanden, im rückgetrockneten Zustand, in Abbildung 4.43 nebeneinander dargestellt.

Diese Darstellung verdeutlicht, dass die IFSS für jede Konstellation der trockenen CF/EP-Polymere einen Wert zwischen $\tau_{IFSS} = 39$ bis 46MPa annimmt. Bei den Standardabweichungen von 8 bis 20% sind keine signifikanten Unterschiede in der IFSS zwischen den verschiedenen CF/EP-Polymeren zu beobachten.

Für wassergesättigte CF/EP-Polymere liegt die IFSS bei $\tau_{IFSS} = 23$ bis 32MPa und ist im Vergleich zum jeweils trockenem Zustand stark gesunken. Je nach CF/EP-Polymer entspricht der Verlust annähernd 30% für EP_1.0_160_CF, EP_1.2_140_CF und EP_1.5_140_CF bzw. ungefähr 50% für EP_1.0_140_CF und EP_1.0_100_CF.

Die IFSS der drei untersuchten rückgetrockneten CF/EP-Polymere erreicht wiederum das Niveau der jeweils trockenen CF/EP-Polymere.

Trockene Single-Fibre Verbunde

Im trockenen Ausgangszustand werden im SFFT weder in der gemessenen mittleren Fragmentlänge \bar{l} noch in der IFSS signifikante Unterschiede zwischen den CF/EP-Polymeren festgestellt.

4.3 Eine Kohlenstofffaser im EP-Polymer - Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)

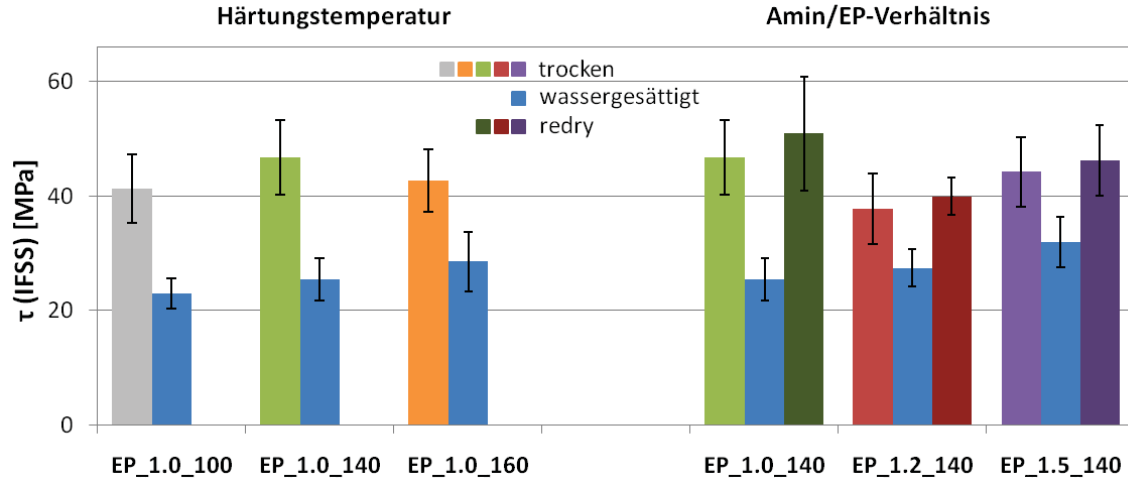


Abbildung 4.43: Interphasen-Scherfestigkeit τ_{IFSS} der EP-Polymere in Wechselwirkung mit der unbeschichteten, oberflächenmodifizierten C-Faser ermittelt nach dem Kelly/Tyson-Modell.

Die Standardabweichungen der \bar{l} - oder τ_{IFSS} -Werte liegen jedoch in der üblichen Größenordnung [197]. Demnach haben weder die Variation des Härungsgrads noch der Stöchiometrie, durch das Amin/EP-Verhältnis, einen Effekt auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung. Dieses Ergebnis ist zunächst unerwartet, denn die Charakterisierung der reinen EP-Polymere ergaben z.T. deutliche Unterschiede voneinander (Kapitel 4.1).

Direkte Vergleiche der absoluten mittleren Fragmentlängen \bar{l} bzw. IFSS-Werte mit Literatur-Werten sind problematisch (Kapitel 2.4.3), zumal verschiedene Materialien genutzt werden. Dennoch kann an dieser Stelle erwähnt werden, dass publizierte mittlere Fragmentlängen für rein oberflächenbehandelte C-Fasern in trockenen Epoxid-Polymeren zwischen 300 und $600\mu m$ liegen [132, 146, 197, 240–242]. Damit liegen die \bar{l} der trockenen CF/EP-Polymere genau innerhalb dieser Bandbreite.

SFFT-Untersuchungen mit gleicher C-Faser in verschiedenen Polymeren sind in der Literatur seltener zu finden als diejenigen mit diversen Faseroberflächenmodifikationen und gleicher Polymermatrix.

Die größte Differenz der absoluten IFSS-Werte beträgt $\Delta\tau_{IFSS} = 8MPa$ und liegt zwischen EP_1.0_140_CF und EP_1.2_140_CF vor, was immerhin eine Abweichung von über 15% vom IFSS-Wert des EP_1.0_140_CF bedeutet. Interessanterweise wurden in einigen Literaturstellen Abweichungen der IFSS in dieser Größenordnung diskutiert, wenn deren Auswertungsmethode (z.B. mit der Weibull-Verteilung) keine Standardabweichungen ergibt [40, 151, 165, 243].

Für eine gute Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung muss vorausgesetzt werden, dass die C-Faser und das (gehärtete) EP-Polymer in Kontakt stehen, denn die Reichweiten der chemischen und physikalischen Wechselwirkungen sind begrenzt. Nach der Herstellung des Verbunds dürfen keine großen Hohlräume zwischen C-Faser und EP-Polymer vorhanden sein. Dafür spricht die mittelstarke Wechselwirkung in trockenen CF/EP-Polymeren, beobachtet am Versagensmodus, und auch die deutlich von der Faseroberfläche geprägte Oberfläche der EP-Polymere in entzwei gebrochenen Single-Fibre Verbunden mit Faser Pull-Out (Abbildung 4.30).

Die Härtungstemperatur der CF/EP-Polymere (EP_1.0_YY) scheint keinen Effekt auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung zu haben. Nun ist die Zusammensetzung (ausgeglichenes Amin/EP-Verhältnis) und auch die Heizgeschwindigkeit gleich gewählt, also spielt die endgültige Härtungstemperatur erst gegen Ende der Härtungszeit eine Rolle für das EP-Polymer, wenn die erhöhte Mobilität des Netzwerks zu einer höheren Netzwerkdichte führt. Daher ist es möglich, dass sich während der Härtung des Single-Fibre Verbunds ähnliche Polymernetzwerke aufbauen und die gegen Ende der Härtungszeit erreichte endgültige Netzwerkdichte keine besonders starke Wirkung auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung hat.

Des Weiteren unterscheiden sich die mechanischen Kennwerte dieser EP-Polymere nur wenig voneinander (Kapitel 4.1.5). Dadurch ähnelt sich die Kraftübertragung vom EP-Polymer in die C-Faser, gemessen als \bar{l} bzw. τ_{IFSS} .

Der Effekt der unterschiedlichen Härtungstemperaturen ist ungefähr vergleichbar mit der thermischen Alterung von FVK. Generell werden der thermischen Alterung keine bzw. nur geringe Effekte auf die Verbundeigenschaften zugeschrieben, solange die Temperaturen und die Dauer keinen tatsächlichen Polymerabbau (z.B. Verbrennung) verursachen [97, 123, 244]. Ähnlich zu den in dieser Arbeit untersuchten CF/EP-Polymeren mit verschiedenen Härtungstemperaturen erhielten auch Armistead und Snow bei SFFT-Untersuchungen von thermisch gealterten C-Faser/Epoxid-Polymeren keine unterschiedlichen IFSS [240].

Die Variation des Amin/EP-Verhältnisses der Polymermatrix ergibt auch keine signifikant unterschiedlichen IFSS-Werte. Das bedeutet, dass die Art (freie NH-Gruppen) und die höhere Anzahl der polaren Gruppen im Netzwerk der EP_1.2_140_CF und EP_1.5_140_CF im Vergleich zum EP_1.0_140_CF keinen Einfluss auf die Kraftübertragung vom Polymer zur C-Faser haben. Die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung wird in dem untersuchten Fall nicht durch das (fasernahe) EP-Polymer bzw. Polymernetzwerk bestimmt.

Publizierte Untersuchungen an C-Faser/Epoxid-Polymer Single-Fibre Verbunden zeigen, dass der Effekt der Polymermatrix auf die IFSS selbst bei Verwendung komplett unterschiedlicher Epoxid-Polymere gering ausfallen kann [242, 243, 245]. Rao und Drzal untersuchten die Wechselwirkung zwischen unbeschichteten C-Fasern und diversen Epoxid-Polymeren, deren mechanische Eigenschaften von spröde bis flexibel variierten, hervorgerufen durch die Härtung mit verschiedenen aminischen Härter-Molekülen. Voneinander unterschiedliche IFSS sind erst bei Verwendung so unterschiedlicher Diamin-Moleküle (z.B. niedermolekulare, aromatische Diamine im Vergleich zu flexiblen und langkettigen Polyetherdiaminen) zu beobachten, dass sich die Polymereigenschaften gravierend unterscheiden [245]. Veränderungen dieser Art sind mit unterschiedlichen Amin/EP-Verhältnissen nicht zu erreichen. Auch ein anderes Beispiel, die Untersuchungen von Snow und Armistead zeigen, dass trotz unterschiedlicher aminischer Härter-Moleküle (aliphatisch, aromatisch und Dicyanatester) ähnliche IFSS-Werte ermittelt werden, die für eine mittelstarke Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung zwischen dem Polymer und der unbeschichteten, oberflächenmodifizierten C-Faser sprechen [243]. Eine Begründung, besonders unter Berücksichtigung der verschiedenen chemischen Zusammensetzungen, warum die SFFT-Ergebnisse sich so stark ähneln, wird nicht geboten.

Die bisherigen Beobachtungen der SFFT-Ergebnisse der CF/EP-Polymere in dieser Arbeit lassen schlussfolgern, dass die Änderungen der chemischen Zusammensetzung und der Netzwerkdichte tatsächlich keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung mit der unbeschichteten, oberflächenmodifizierten C-Faser haben. Dabei bie-

4.3 Eine Kohlenstofffaser im EP-Polymer - Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)

ten die verschiedenen EP-Polymere chemisch unterschiedliche funktionelle Gruppen in variierenden Konzentrationen.

Unter Einbeziehung der oben genannten Publikationen lässt sich vermuten, dass der Einfluss des ein Epoxid-Polymer auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung ausüben kann, allgemein gering ausfällt.

Es ist auch möglich, dass der SFFT nicht empfindlich genug für die Messung der verursachten Änderungen in den Single-Fibre Verbunden ist. Andererseits spricht dies wiederum für den geringen Einfluss des Amin/EP-Verhältnisses auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung. Dass der SFFT sich durchaus für Untersuchungen mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen im Polymer eignen kann und variierende Stärken der Wechselwirkung wiedergeben, zeigten Sun et al. an Glasfaser/Epoxid-Polymer Verbunden [246].

Letztendlich wird die fasernahe Schicht des EP-Polymers andere Eigenschaften haben, als die Eigenschaften der Festkörper-EP-Polymere- es bildet sich eine Interphase. Dabei ist es durchaus möglich, dass sich in der Nähe der Faseroberfläche ein Polymernetzwerk bildet, welches ganz unabhängig vom Amin/EP-Verhältnis im Festkörper des EP-Polymers ist. Das heißt, dass die von außen vorgegebenen unterschiedlichen Amin/EP-Verhältnisse des Festkörpers des EP-Polymers nicht bis zur Oberfläche der C-Faser weitergegeben werden und sich direkt an der Faseroberfläche eine Schicht mit (annähernd) gleicher Zusammensetzung ausbildet, trotz unterschiedlicher Amin/EP-Verhältnisse. Diese könnte sich dann ausbilden, wenn eine Komponente oder ein bestimmtes Amin/EP-Verhältnis eine besonders bevorzugte Adsorption an die Faseroberfläche zeigt. In der Literatur finden sich jedoch gegensätzliche Informationen zur Fragestellung, ob Epoxidharz- oder Amin-Molekülen auf C-Fasern bevorzugt adsorbiert werden [10–13], was weitere Abschätzungen erschwert. Auch wurden in dieser Arbeit keine mit Epoxidharz beschichtete C-Fasern verwendet, die eine bestimmte Zusammensetzung des fasernahen Polymers vorbestimmen oder induzieren könnte [126]. Daher wird für die in dieser Arbeit untersuchten, verschiedenen CF/EP-Polymere angenommen, dass sich keine weit ausgeprägte chemische Interphase ausbildet. Heutzutage gibt es noch keine Messmethode, um die extrem lokale chemische Zusammensetzung des Polymers oder die lokalen mechanischen Eigenschaften des Polymers an der Faseroberfläche zu messen und diese Fragestellung im Detail zu klären [8].

Wassergesättigte Single-Fibre Verbunde

Die Anwesenheit von Wassermolekülen im Single-Fibre Verbund beeinträchtigt und schwächt die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in allen CF/EP-Polymeren, wie anhand der niedrigeren IFSS, im Vergleich zu dem IFSS-Wert des jeweils trockenen CF/EP-Polymers, zu sehen ist. Die Reduzierung ist mit 30 bis 50% beträchtlich. Der gleiche Trend der IFSS-Werte wird auch reziprok bei den \bar{l} -Werten beobachtet.

Im Fall der wassergesättigten CF/EP-Polymere untereinander wird kein konkreter Einfluss des Härungsgrades oder des Stöchiometrie-Verhältnisses des EP-Polymers beobachtet, wie auch bei den trockenen CF/EP-Polymeren. Das absorbierte Wasser ruft im Netzwerk der reinen EP-Polymere keine irreversiblen Veränderungen hervor. Also können die Argumente aus dem vorherigem Abschnitt über die trockenen CF/EP-Polymere für den wassergesättigten Fall weiterhin übereinstimmen und übernommen werden. Demnach führt nur die Anwesenheit der Wassermoleküle zu der gleichmäßigen Schwächung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung. Weiterhin lässt sich anhand der IFSS-Werte feststellen, dass die Menge des absorbierten Wassers keinen Einfluss auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung hat, denn die drei EP-Polymere unterschiedlichen Amin/EP-Verhältnisses nehmen immerhin deutlich unterschied-

liche $m_{exp,55}$ auf (von $m_{exp,55}(EP_1.0_140)=1,9wt\%$ bis $m_{exp,55}(EP_1.5_140)=3,5wt\%$).

Die Wassermoleküle in reinen EP-Polymeren wechselwirken über Wasserstoffbrückenbindungen mit den polaren Gruppen im Netzwerk. Dementsprechend eignen sich auch die polaren Gruppen auf der Faseroberfläche als Wechselwirkungsplätze. Wie die XPS-Untersuchungen der C-Faser zeigen, sind viele sauerstoffhaltige Gruppen, wie Hydroxyl- und Ether-Gruppen, Aldehyd- und Keton-Gruppen sowie Carboxyl und Ester-Gruppen auf der Faseroberfläche und im Faservolumen nahe der Oberfläche vorhanden. Auch aminische Gruppen sind vertreten (Kapitel 4.2). Diese Gruppen sind stark polar und können, wenn sie auf der Faseroberfläche sind, mit Wasser wechselwirken.

Es ist daher vorstellbar, dass die stark polaren Wassermoleküle im Single-Fibre Verbund die polaren Gruppen der Faseroberfläche besetzen und so die Wechselwirkung zwischen Faser und Polymermatrix stören. Im wassergesättigten Zustand liegt eine Schicht von Wassermolekülen auf der Oberfläche der oberflächenvorbehandelten C-Faser vor. Die polaren Gruppen der Faseroberfläche können nur zum Teil bzw. nicht mehr mit dem Polymernetzwerk wechselwirken. Die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung wird deutlich geschwächt.

Für eine gute Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung muss vorausgesetzt werden, dass die Faser und (gehärtete) das EP-Polymer in Kontakt stehen, denn die Reichweiten der chemischen und physikalischen Wechselwirkungen sind begrenzt. Nach der Herstellung des Verbunds dürfen keine großen Hohlräume zwischen C-Faser und EP-Polymer vorhanden sein. Dafür spricht die mittelstarke Wechselwirkung in trockenen CF/EP-Polymeren und auch die deutlich von der Faseroberfläche geprägte Oberfläche der EP-Polymere in entzwei gebrochenen Single-Fibre Verbunden mit Faser Pull-Out (Abbildung 4.30).

Durch den Kontakt der rauen C-Faser mit Polymermatrix entstehen bei mechanischer Beanspruchung des Verbunds an der Grenzfläche Reibungsspannungen. Ein Teil der Stärke der gemessenen Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung lässt sich demnach auf Reibspannungen zurückführen. In wassergesättigten CF/EP-Polymeren, wenn die Wassermoleküle die physikalischen Wechselwirkungen stören, vorhandenen Wechselwirkung

Der Einfluss von Wasser in Single-Fibre Verbunden und besonders in FVK-Laminaten wurde des Öfteren untersucht [16, 94, 177, 200, 247, 248]. In der Literatur werden bei Anwesenheit von Wassermolekülen in vollständig gehärteten und stöchiometrisch ausgeglichenen C-Faser/Epoxid-Polymeren Absenkungen von 20 bis 70% für die per SFFT bestimmte IFSS beschrieben [4, 16, 128, 197, 199]. Die verminderte Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung wird auf die Plastifizierung der Polymermatrix und/oder das Versagen der physikalischen bzw. chemischen Bindungen zwischen Faser und Polymermatrix zurückgeführt [249].

Im Allgemeinen bewirkt ein vergleichsweise niedrigerer E-Modul der Polymermatrix, verursacht durch z.B. absorbierte Wassermoleküle, tendenziell geringere IFSS-Werte [245]. Eine Verminderung der IFSS in wassergesättigten CF/EP-Polymeren lediglich basierend auf der Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix ist bei den CF/EP-Polymeren nicht zu erwarten. Die Ergebnisse der Zugprüfungen an wassergesättigten EP-Polymeren zeigen kaum einen plastifizierenden Effekt im Vergleich zu den trockenen EP-Polymeren, bei EP_1.5_140 wurde im E-Modul sogar ein gegenteiliger Effekt beobachtet (Kapitel 4.1.5). Deshalb lässt sich die Reduzierung der IFSS auf das von Wassermolekülen induzierte Versagen der Bindungen zwischen Faser und Polymermatrix schließen. Dennoch wird der mögliche Einfluss des E-Moduls im nächsten Unterkapitel im Detail diskutiert.

4.3 Eine Kohlenstofffaser im EP-Polymer - Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)

Rückgetrocknete Single-Fibre Verbunde

Die rückgetrockneten CF/EP-Polymere zeigen von den \bar{l} - und IFSS-Werten eine vollständige Wiederherstellung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung auf das Niveau der trockenen CF/EP-Polymere.

Die von den absorbierten Wassermolekülen verursachten Veränderungen sind demnach nicht nur in den reinen EP-Polymeren sondern auch in den CF/EP-Polymeren reversibel (Kapitel 4.1.4). Nach der Desorption der Wassermoleküle bilden sich die Wechselwirkungen zwischen C-Faser und EP-Polymer wieder aus, wie sie auch in frisch hergestellten, trockenen CF/EP-Polymeren vorliegen. Daraus lässt sich ableiten, dass die Wassermoleküle keine irreversiblen Veränderungen im (fasernahen) EP-Polymer oder an der Faser/Polymermatrix-Grenzfläche induzierten, weder in dem stöchiometrisch ausgeglichenen noch in den aminreichen CF/EP-Polymeren. Durch die Wasser-Absorption entstehen keine Mikrorisse oder andere Schäden in der Nähe der Grenzfläche. Die Wassermoleküle agieren nur über physikalische Wechselwirkung mit dem Polymernetzwerk und der Oberfläche der C-Faser.

Die Reversibilität und auch die um ca. 30% bis fast 50% reduzierte Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung (τ_{IFSS}) in wassergesättigten CF/EP-Polymeren deuten zudem darauf hin, dass auch die Wechselwirkung zwischen der C-Faser und dem EP-Polymer stark physikalischer Natur sind.

Den unbeschichteten C-Fasern werden ohnehin aufgrund ihrer relativ inerten Oberfläche keine starken Wechselwirkungen zum Polymer zugesagt. Die Adhäsion im CFK soll eher auf schwachen Bindungen oder einer mechanischen Verbindung basieren [25]. Dies passt zu den vorgestellten Ergebnissen und Interpretationen.

Das Verhalten anfänglich wassergesättigter und anschließend rückgetrockneter Single-Fibre Verbunde ist in der Literatur selten zu finden [4, 128]. Drzal et al. untersuchten die Wechselwirkung zwischen einer C-Faser und einem m-PDA/Epoxid-Polymer bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen. Bei 20°C Auslagerungen (weit unterhalb der T_g des Epoxid-Polymers) wurde eine Reversibilität von ca. 90% beobachtet; bei 70°C wurde nur 80% des ursprünglichen IFSS-Werts erreicht [4]. Im Gegensatz dazu ist in dieser Arbeit sogar eine vollständige Reversibilität zu beobachten. Die reduzierte IFSS in wassergesättigten SFFT-Proben wird von Drzal et al. mit der plastifizierenden Wirkung des absorbierten Wassers im Polymer begründet [4]. Bradley und Grant dagegen interpretieren ihre Beobachtungen an verschiedenen wassergesättigten technisch genutzten CFK-Laminaten anhand von Microindentation- und Laminat-Prüfungen als Versagen in der Nähe der Faser/Polymer-Grenzfläche [250].

Im Fall der reinen EP-Polymere ist die plastifizierende Wirkung des E-Moduls als vernachlässigbar zu betrachten. Die von Bradley und Grant aufgestellte Schlussfolgerung kann jedoch anhand der Versagensmodi des EP_1.0_140_CF in dieser Arbeit unterstützt werden und für die CF/EP-Polymere mit unterschiedlichen Härtegraden und Amin/EP-Verhältnissen erweitert werden. Dennoch wird im folgenden Unterkapitel gesondert auf den Einfluss des E-Moduls eingegangen.

Zum Abschluss dieses Abschnitts wird die Gültigkeit der Anwendung des Kelly/Tyson-Modells für die CF/EP-Polymere diskutiert. Der SFFT wird grundlegend als sensitiv bezüglich der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung bewertet [129, 143, 251]. Bei guter und homogener Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung lassen sich mit dem Kelly/Tyson-Modell aussagekräftige Ergebnisse erzielen, auch wenn es auf der Annahme einer „idealen“ Faser/Polymermatrix-Haftung basiert. Eine ausreichend gute Haftung lässt sich in den trockenen und rückgetrock-

neten CF/EP-Polymeren annehmen, weil der Versagensmodus für eine mittelstarke Wechselwirkung zwischen C-Faser und Polymermatrix spricht.

Sind die adhäsiven Wechselwirkungen zwischen C-Faser und Polymermatrix stärker als die kohäsiven Wechselwirkungen der Polymermatrix, so ist die Kraftübertragung von der Polymermatrix zur C-Faser durch die lokale Schubfließspannung des Polymers in Fasernähe limitiert [144, 184]. In der Literatur zum SFFT heißt es, dass bei dem vorliegenden Versagensmodus (Versagen entlang der Grenzfläche bzw. in der Interphase) die IFSS ungefähr der lokalen Schubfließspannung entspricht [46]. Einige Autoren nutzen zur groben Abschätzung der Schubfließspannung isotroper Polymere folgende Rechnung: Bei Annahme des von Mises-Kriteriums ist die Schubfließspannung des Polymers gleich der Zugfestigkeit dividiert durch den Faktor $\sqrt{3}$ [144, 177, 252]. Wird dies auf EP_1.0_140_CF angewendet, ergibt sich $73\text{MPa}/\sqrt{3} = 42\text{MPa}$, welche mit der Größe der IFSS gleichkommt.

Für die wassergesättigten CF/EP-Polymere ist anhand der spannungsinduzierten Muster um den Faserbruch auf den Mikroskopie-Aufnahmen ein deutliches Debonding zwischen C-Faser und EP-Polymer zu beobachten. Dort kann (annähernd) keine Kraftübertragung vom EP-Polymer zur C-Faser stattfinden, weil ein lokales, adhäsives Versagen auftritt. Im Kelly/Tyson-Modell wird ein Debonding an Fragmentenden nicht berücksichtigt, sondern es ermittelt eine über die gesamte, experimentell bestimmte Fragmentlänge gemittelte, konstante IFSS. Der τ_{IFSS} -Wert fällt demnach kleiner aus. Somit eignet sich das Modell genau genommen nicht für die Auswertung wassergesättigter CF/EP-Polymere. Dennoch, der schwächende Effekt des Wasser wird durch die spannungsinduzierten Muster und das auftretenden Debonding bestätigt.

Einen bisher nicht erwähnten Faktor stellen die nach der Härtung vorhandenen thermischen Spannungen im Single-Fibre Verbund dar. In der Literatur werden sie vergleichsweise selten berücksichtigt bzw. erwähnt, weil sie experimentell schwierig zu erfassen sind. Sie treten in heißgehärteten (Single-Fibre) Verbunden mit C-Fasern auf, bewirkt durch den Polymerschrumpf während der Härtung und die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Verbundmaterialien [126, 249, 253–255]. Durch die von Wassermolekülen induzierte Quellung des Polymers können Relaxationsprozesse ausgelöst werden und so möglicherweise das SFFT-Ergebnis nicht unwesentlich beeinflussen [16, 249].

Diese Aufhebung einiger Eigenspannungen im Single-Fibre Verbund könnte das etwas frühere Eintreten von Beginn und Ende des Fragmentierungsprozesses (im Sinne von niedrigeren Dehnungswerten der SFFT-Proben) in wassergesättigten CF/EP-Polymeren im Vergleich zu den trockenen begründen, wie es in Abbildung 4.37 dargestellt ist. Bezogen auf die untersuchten CF/EP-Polymere sind die wasserinduzierten Spannungsänderungen entweder wenig relevant oder zumindest reversibel, denn die rückgetrockneten CF/EP-Polymere erreichen immerhin das ursprüngliche IFSS-Level von trockenen CF/EP-Polymeren.

Einfluss des E-Moduls der EP-Polymere

Gerade bei SFFT-Untersuchungen mit unterschiedlichen Polymeren und insbesondere auch mit wassergesättigten Polymeren ist der Einfluss der Polymereigenschaften auf das Ergebnis nicht außer Acht zu lassen. Schließlich findet die Kraftübertragung vom Polymer in die Faser statt. Im Kelly/Tyson-Modell (Gleichung 2.10) werden Eigenschaften des Polymers nicht direkt berücksichtigt. Wegen der uniaxialen Belastung im SFFT ist der E-Modul der EP-

4.3 Eine Kohlenstofffaser im EP-Polymer - Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT)

Polymere relevant und wird daher in diesem Abschnitt mit Hilfe des von Cox vorgeschlagenen Ansatzes betrachtet.

In Gleichung 2.14 auf der Basis des Cox-Modells ist das Verhältnis der E-Moduli E_{fib}/E_M mit l_c in Beziehung zueinander gesetzt. In der Abbildung 4.44 sind die Aspekt-Verhältnisse (l_c/d_{fib}), der im SFFT untersuchten CF/EP-Polymere gegen das Verhältnis der E-Moduli E_{fib}/E_M aufgetragen. Die experimentellen Daten werden dann unter Einhaltung der $l_c \propto (E_{fib}/E_M)^{0,5}$ -Abhängigkeit, die das Cox-Modell vorgibt, angepasst, um den Proportionalitätsfaktor K zu bestimmen. Bei der gewählten Auftragung ergibt sich eine lineare Abhängigkeit mit der Steigung 0,5 zwischen den beiden Größen. Die K -Faktoren betragen $K(trocken) = 10,5$ für die trockenen und $K(wassergesättigt) = 16,0$ für die wassergesättigten CF/EP-Polymere.

Der theoretisch zu erwartende, ideale Proportionalitätsfaktor errechnet sich mit $\nu_M = 0,4$ (gemessen für EP_1.0_140), $r_M \approx 800 - 1000 \mu m$ (halbe SFFT-Probendicke) und $r_{fib} = 3,5 \mu m$ zu $k_{ideal} = 2,8$ (Gleichung 2.13). Dieser ideale Fall ist zum Vergleich ebenfalls abgebildet.

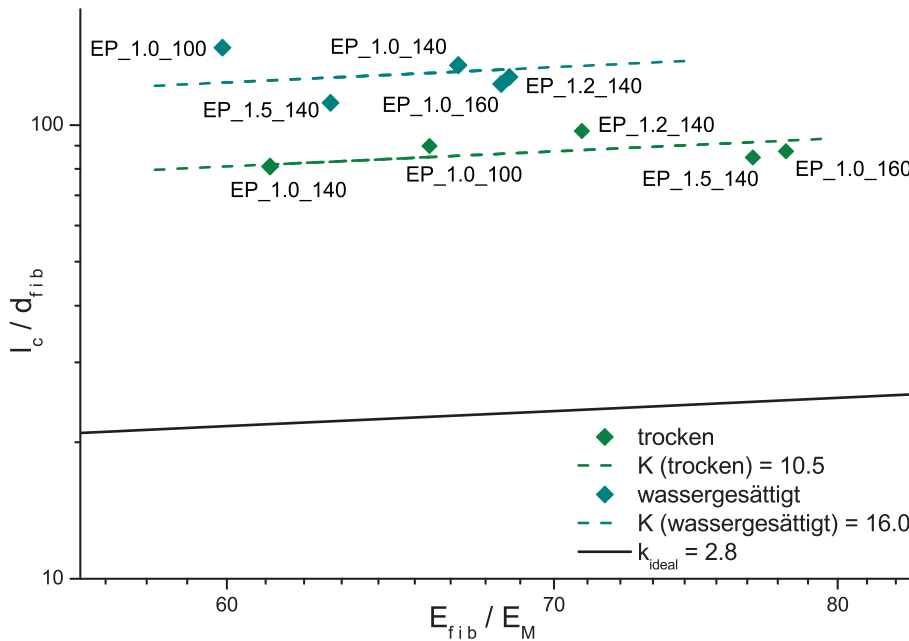


Abbildung 4.44: Das Aspekt-Verhältnis l_c/d_{fib} aus dem SFFT in Abhängigkeit von E_{fib}/E_M aller CF/EP-Polymere im trockenen und wassergesättigten Zustand (Punkte) mit den an die jeweiligen Daten angepassten Geraden der Steigung 0,5 nach Gleichung 2.14 (gestrichelte Linie) sowie die Abhängigkeit im Idealfall nach Gleichung 2.13 (durchgezogene Linie) (logarithmische Skalierung).

Aus der Abbildung lassen sich folgende wichtige Informationen herauslesen: Die experimentellen Werte der trockenen CF/EP-Polymere stimmen weitestgehend mit der $l_c \propto (E_{fib}/E_M)^{0,5}$ -Abhängigkeit überein. Das bedeutet, dass die geringen (nicht signifikanten) Unterschiede der l_c/d_{fib} , bzw. ursprünglich gemessen \bar{l} , der trockenen CF/EP-Polymere untereinander mit den unterschiedlichen E-Moduli der EP-Polymere erklärt werden könnten.

4 EP-Polymervariationen & deren Einfluss auf die C-Faser/Polymermatrix-Adhäsion

Die experimentellen l_c/d_{fib} -Werte liegen allerdings weit über der idealen Geraden mit $k_{ideal} = 2,8$ und die der wassergesättigten CF/EP-Polymere wiederum höher, als die der trockenen ($k_{ideal} < K(trocken) < K(wassergesättigt)$). Die experimentellen l_c/d_{fib} -Werte der trockenen und wassergesättigten CF/EP-Polymere sind im Vergleich zu deren gemessenen E_{fib}/E_M -Verhältnissen zu hoch.

Es ist zu erwarten, dass die experimentellen K -Faktoren $> k_{ideal}$ sind. Für trockene Single-Fibre Verbunde wurde dies bereits in der Literatur vorgestellt und mit der nicht vorhandenen idealen Faser/Polymermatrix-Haftung in realen Verbunden begründet [176, 177]. Nach Asloun et al. beträgt der Proportionalitätsfaktor im Mittel $K_{Asloun} \approx 5$ und ist damit nur halb so groß wie $K(trocken)$ der CF/EP-Polymere. Allerdings wurde K_{Asloun} auf Basis einer Vielzahl verschiedener Faser/Polymermatrix-Kombinationen (C-Fasern und Glas-Fasern in Duromeren sowie Elastomeren) gemittelt. Bei genauerer Betrachtung des von Asloun vorgestellten Diagramms (Abbildung Nr.5 in [176]) liegen gerade die Datenpunkte für Kohlenstofffaser/Epoxid-Polymer Verbunde über der gemittelten Geraden.

Die auffällig unterschiedlichen SFFT-Ergebnisse dieser Arbeit zeigen sich im Vergleich der trockenen mit den wassergesättigten CF/EP-Polymeren. Bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse ist es wichtig hervorzuheben, dass erstens auch die wassergesättigten CF/EP-Polymere der $l_c \propto (E_{fib}/E_M)^{0,5}$ -Abhängigkeit ungefähr folgen, wenn auch weit weniger gut als die trockenen. Und zweitens, dass diese nicht auf der gleichen Geraden liegen wie die trockenen l_c/d_{fib} -Werte ($K(trocken) \neq K(wassergesättigt)$).

Letzteres ist ein deutliches Indiz dafür, dass die im SFFT gemessenen größeren l_c -Werte bzw. $\bar{l}(H_2O)$ der wassergesättigten CF/EP-Polymere nicht einfach auf die durch absorbiertes Wasser veränderten mechanischen Eigenschaften des jeweiligen EP-Polymers zurückzuführen sind, sondern dass ein zusätzlicher Effekt vorliegen muss. Dieser kann die Anwesenheit von Wassermolekülen in der Nähe bzw. auf der Faseroberfläche sein. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, beeinträchtigten diese Wassermoleküle die vorherrschenden Wechselwirkungen zwischen C-Faser und EP-Polymer und resultieren in der Schwächung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung.

Dieses Ergebnis unterstreicht wiederum die in den Mikroskopie-Aufnahmen beobachtete schwache Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in wassergesättigten CF/EP-Polymeren. Zudem stützt es die IFSS-Ergebnisse nach dem Kelly/Tyson-Modell und bestätigt, dass die eindeutige Reduzierung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung durch Wasser hervorgerufen wird.

Die Annahme einer idealen Haftung zwischen Faser und Polymer trifft weder auf die trockenen noch auf die wassergesättigten CF/EP-Polymere zu (Mikroskopie-Aufnahmen in Abbildung 4.36). Daher wird häufig nur von einer empirisch festgestellten Proportionalität zwischen l_c und E_{fib}/E_M gesprochen [144] und diese konnte in dieser Arbeit beobachtet werden. Die unterschiedlichen experimentellen K -Faktoren weisen darauf hin, dass der Proportionalitätsfaktor K aus Gleichung 2.14 einen unbekannten Term beinhaltet, der die reale Faser/Polymermatrix-Haftung widerspiegelt.

Die Auswertungen mit Hilfe des Cox-Modells (Abbildung 4.44) legen nahe, dass eine qualitative Charakterisierung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung eines realen Single-Fibre Verbundes im Vergleich zu einer idealen Wechselwirkung möglich ist ($k_{ideal} = 2,8 < K(trocken) < K(wassergesättigt)$).

Allgemeiner betrachtet zeigen die SFFT-Untersuchungen der CF/EP-Polymere, dass absorbiertes Wasser die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung im Single-Fibre Verbund und folglich

auch im CFK aus unbeschichteter, oberflächenmodifizierter C-Faser und aminisch gehärteten EP-Polymeren schwächt. Diese Reduzierung tritt unabhängig von den systematisch veränderten EP-Polymervariationen des Härtingsgrades und des Amin/EP-Verhältnisses auf. Des Weiteren ist die Reduzierung der Wechselwirkung reversibel, was auf rein physikalische Wechselwirkungen der Wassermoleküle im (fasernahen) EP-Polymer hinweist jedoch auch zusätzlich zu der Schlussfolgerung, dass die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung schon in trockenen CF/EP-Polymeren von physikalischen Kräften geprägt ist.

Die in dieser Arbeit entwickelte Vorgehensweise auf Basis der aufgebauten Single-Fibre Verbund Prüfung liefert, aufgrund des zu beobachtenden Versagensmodus und der kombinierten Auswertung mit dem Kelly/Tyson-Modell und dem Ansatz des Cox-Modells, umfassende und vertrauenswürdige qualitative Hinweise zur Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in CF/EP-Polymeren.

4.4 Aspekte der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung

Sobald die C-Faser und die flüssige IPDA/EP-Mischung in Kontakt kommen, treten erste Wechselwirkungen zwischen der Faser und der Mischung auf. Diese können sich bis zum Ende der Vernetzungsreaktion ausbilden. Generell sind chemische Bindungen und physikalische Wechselwirkungen möglich. Die Art und die Anzahl dieser Wechselwirkungen beeinflussen die Adhäsion zwischen C-Faser und dem EP-Polymer.

Nachfolgend werden einige Aspekte der Wechselwirkung zwischen einer C-Faser(-oberfläche) und einem durch Polyaddition entstehenden EP-Polymer auf Basis der erarbeiteten Ergebnisse betrachtet. Im Vordergrund stehen dabei die physikalischen und mechanischen Effekte, die durch die Wasseraufnahme in Single-Fibre Verbunden zwischen der C-Faser und dem gehärteten Polymer hervorgerufen werden.

Die EP-Polymere, hergestellt aus einem DGEBA-basierten Epoxidharz und dem aminischen IPDA, wurden im Rahmen dieser Arbeit systematisch im Härtingsgrad (EP_1.0_YY) und dem stöchiometrischen Amin/EP-Verhältnis (EP_XX_140) variiert. Damit liegen im Polymer unterschiedliche Netzwerkichten und funktionelle Gruppen in variierender Konzentration vor, die im Hinblick auf die Wechselwirkung zur C-Faser Einfluss haben können.

Die auf theoretischen Überlegungen basierenden Modellvorstellungen (Abbildungen 1.2 und 4.7) stellen die funktionellen Gruppen im Netzwerk vor. Die in den EP-Polymeren diffundierenden Wassermoleküle dienen als Sonde für die polaren Gruppen im Netzwerk und zeigen Effekte, die mit den theoretischen Überlegungen übereinstimmen.

In den vollständig gehärteten, stöchiometrisch ausgeglichenen EP-Polymeren liegen hauptsächlich Hydroxyl- und tertiäre Amin-Gruppen vor. Unvollständig gehärtete EP_1.0_YY enthalten, je nach Härtingsgrad, zusätzlich Epoxid-Gruppen und primäre bzw. sekundäre Amine.

Die aminreichen EP-Polymere haben neben den durch die Vernetzung entstehenden Hydroxyl-Gruppen, entsprechend ihres eingesetzten Überschusses, verschiedene Amin-Gruppen, insbesondere freie $N-H$ -Gruppen.

Die Untersuchungen der C-Faseroberfläche mit XPS bestätigen, dass die vorliegende C-Faser

herstellerspezifisch oberflächenmodifiziert ist. Im Bereich der Faseroberfläche sind diverse sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen zu finden. Zu diesen polaren Gruppen gehören Hydroxyl- und Ether-Gruppen, sowie Carbonyl-, Carboxyl- und Ester-Gruppen. Ebenso sind stickstoffhaltige Gruppen vorhanden, die einerseits als verschiedene Amine oder andererseits, angesichts des Faserherstellungsprozesses, in heteroaromatischen Ringen vorliegen können.

Bei Diskussionen über die funktionellen Gruppen der Oberflächenschicht der C-Faser muss stets bedacht werden, dass XPS-Ergebnisse nicht nur die Zusammensetzung der Faseroberfläche, sondern auch die Zusammensetzung darunterliegenden Schichten wiedergeben (Kapitel 4.2). Ohne weitere Untersuchungen kann keine Aussage über die Verteilung der Gruppen getroffen werden, also darüber welche funktionellen Gruppen tatsächlich auf der Faseroberfläche vorliegen. Auch die Anordnung der funktionellen Gruppen lateral auf der Oberfläche verteilt ist muss nicht gleichmäßig sein. Benachbarte funktionelle Gruppen können komplexe Adsorptionszentren für verbrückend anbindende funktionelle Polymerkomponenten oder Wassermoleküle ausbilden.

Mit der Charakterisierung der EP-Polymere und der Faseroberfläche wird deutlich, dass bei der Herstellung und auch im gehärteten Zustand an der Grenzfläche der Single-Fibre Verbunde reichlich polare Gruppen vorhanden sind, um Wechselwirkungen zwischen Faser und Polymermatrix zu bewirken. Im Prinzip sind chemisorptive und physisorptive Wechselwirkungen möglich und sollen hier genauer betrachtet werden.

Für chemische Bindungen müssen die funktionellen Gruppen einander sehr nahe kommen (Abstand üblicherweise unter 0.3nm) und eine Energiebarriere überwinden, damit eine Reaktion stattfindet. In Abbildung 4.45 sind einige Beispielsreaktionen gezeigt, die aufgrund der funktionellen Gruppen möglich sind. An einer Oberfläche sind die Bedingungen anders als in Festkörpern oder in Lösung. Die Anwesenheit von potenziell (z.B. in Lösung) miteinander reagierenden Gruppen muss nicht zu einer tatsächlich erfolgenden Reaktion führen, wenn eine der beiden Gruppen auf einer Oberfläche gebunden ist. Ein wichtiger Punkt ist die starke sterische Hinderung, die die Faseroberfläche ausübt, und den Zugang für mögliche Reaktionspartner im Polymer behindert, umso mehr, wenn die Vernetzungsreaktion bereits fortgeschritten ist.

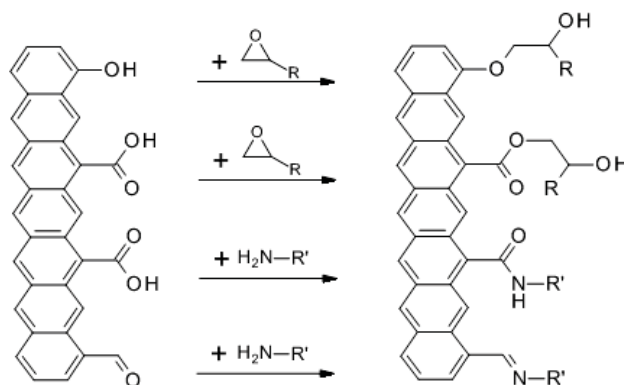


Abbildung 4.45: Mögliche chemische Reaktionen zwischen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen der C-Faser und den reaktiven Gruppen im IPDA/EP-Gemisch (nach [13]).

4.4 Aspekte der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung

Die Ergebnisse des SFFT lassen keine Aussage zu, mit welcher Flächendichte chemische Bindungen zwischen C-Faseroberfläche und EP-Polymer vorhanden sind. Sie deuten jedoch darauf, dass chemische Bindungen die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung nicht prägen. Weder freie NH-Gruppen in aminreichen EP-Polymeren noch freie Epoxid-Gruppen in unvollständig gehärteten EP-Polymeren verändern die gemessene Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung trockener CF/EP-Polymere im Vergleich zum EP_1.0_140_CF (Single-Fibre Verbund des Referenz-EP-Polymers).

Die durch Trocknen reversible, signifikante Reduzierung der Faser/Matrix-Wechselwirkung in wassergesättigten Verbunden spricht ebenfalls dafür, dass die chemischen Bindungen die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung nicht wesentlich gestalten. Immerhin müssten die spezifischen chemischen Bindungen im wassergesättigten Zustand gebrochen sein und trotz Quellung des EP-Polymers nach der Rücktrocknung im gleichen Maße wieder hergestellt werden. An dieser Stelle kann auf die unten in Abbildung 4.45 potenziellen Reaktionen von Carboxyl- und Carbonyl-Gruppen aufmerksam gemacht werden. Diese Kondensationsreaktionen wären in Anwesenheit von Wasser reversibel und könnten die beobachteten IFSS-Ergebnisse erklären. Sollten diese mit primären oder sekundären Aminen erhaltenen Reaktionen ausschlaggebend für die Stärke der Wechselwirkung sein, müssten sie bereits in den aminreichen, trockenen Single-Fiber Verbunden im Vergleich zum stöchiometrisch ausgeglichenen CF/EP-Polymer verstärkt auftreten und sich in der IFSS der trockenen Single-Fibre Verbunde widerspiegeln.

Wenn chemische Bindungen die Adhäsion nicht prägen, dann verbleiben physikalische Wechselwirkungen als die Faser/Matrix-Wechselwirkung prägende Beiträge. Zwischen zwei Körpern bestehen immer physikalische Wechselwirkungen, weil sie im Gegensatz zu chemischen Reaktionen weniger spezifisch sind. Sie sind zwar schwächer als chemische Bindungen, haben dafür eine größere Reichweite. Folgende physikalische Wechselwirkungen können zwischen der vorliegenden C-Faser und den verschiedenen EP-Polymeren auftreten [83, 256, 257]:

- Wasserstoffbrückenbindungen (Donator-Akzeptor-Wechselwirkung) mit der Reichweite bis ca. $0,5\text{nm}$.
- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (als Beitrag zu Van-der-Waals Wechselwirkungen) mit der Reichweite bis ca. $0,5\text{nm}$. Die Wechselwirkungsenergie fällt mit der sechsten Potenz des Abstands zwischen den Wechselwirkungspartnern ab.
- Dispersive Wechselwirkungen (als Beitrag zu Van-der-Waals Wechselwirkungen): Reichweite bis zu wenigen Nanometern.

Die SFFT Ergebnisse deuten darauf, dass die physikalischen Wechselwirkungen die Adhäsion zwischen C-Faser und EP-Polymeren bestimmen. In trockenen bzw. rückgetrockneten CF/EP-Polymeren sind an der Grenzfläche reichlich polare Gruppen vorhanden, die miteinander wechselwirken können.

Hydroxyl- und NH-Gruppen der Faseroberfläche können mit entsprechenden Gruppen, ebenfalls OH- und NH-Gruppen, des EP-Polymers Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen können z.B. die Carbonyl-Gruppen der C-Faser und die C–N-Gruppen des EP-Polymers beitragen. Dispersive Wechselwirkungen als Beitrag zu Van-der-Waals Wechselwirkungen können zwischen unpolaren Bereichen der C-Faseroberfläche und

den unpolaren Polymerkettenabschnitten auftreten. Die Anzahl dieser Wechselwirkungen bestimmt die Stärke der Adhäsion, daher sind polare Gruppen an der Grenzfläche vorteilhaft und notwendig.

In wassergesättigten CF/EP-Polymeren wechselwirken die diffundierenden, polaren Wassermoleküle mit vorhandenen polaren Gruppen im Netzwerk. Durch die Anwesenheit von Wassermolekülen an der Faseroberfläche verlagern sich die zuvor im trockenen Zustand vorherrschenden Wechselwirkungen: An der Faseroberfläche können die Wassermoleküle bspw. mit den Hydroxyl- und Carbonyl-Gruppen starke Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Die physikalischen Wechselwirkungen zwischen C-Faser und EP-Polymer, die die Adhäsion in trockenen Single-Fibre Verbunden geprägten, werden so geschwächt oder sogar unterbrochen. Eine weitere Überlegung hinsichtlich der Adhäsion soll dem Abstand zwischen Faser und Polymermatrix gelten. Durch Wasser quellen die EP-Polymere und führen so zu Abstandsänderungen im Netzwerk. Wenn die Anwesenheit von Wassermolekülen eine Vergrößerung des Faser/Polymermatrix-Abstandes bewirkt, so werden die stark abstandsabhängigen Van-der-Waals Wechselwirkungen merklich verringert. Durch den Abfall der Wechselwirkungsenergie mit der sechsten Potenz wirken sich bereits sehr kleine Änderungen auf die Stärke der Wechselwirkung aus.

Die Ergebnisse der Wasser-Adsorption und -Desorption in den Single-Fibre Verbunden zeigen, dass die Wassermoleküle keine irreversiblen Schäden im EP-Polymer verursachen. Im Polymer sind sie nur physikalisch gebunden (Kapitel 4.1.4). Nach der Desorption der „Wechselwirkungsstörenden“ Wassermoleküle stellen sich die Wechselwirkungen zwischen C-Faseroberfläche und EP-Polymer wieder her. Diese sind also reversibel, was wiederum die vorherrschenden physikalischen Wechselwirkungen an der Faser/Polymermatrix Grenzfläche bestätigt.

5 Weiterführende Diskussionsaspekte

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Charakterisierung der EP-Polymere (Kapitel 4.1) und der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung (Kapitel 4.3) erweitert diskutiert. Es werden verschiedene Aspekte betrachtet, die auf einzelnen, bereits veröffentlichten Ideen basieren und auf die untersuchten Single-Fibre Verbunde aus CF/EP-Polymer übertragen und erweitert werden.

Polare Gruppen auf der Oberfläche der C-Faser

Die SFFT-Ergebnisse der verschiedenen CF/EP-Polymere veranschaulichen, dass die maßgebliche Wechselwirkung zwischen EP-Polymer und C-Faser physikalischer Art ist (Kapitel 4.4). Die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung ändert sich trotz unterschiedlicher Polymervariationen für jeweils die trockenen und die wassergesättigten CF/EP-Polymere nicht. In Kapitel 4.3.3 wurden dafür mögliche Erklärungen von der Seite des Polymers präsentiert und bereits diskutiert.

Von der Faser-Seite aus betrachtet, lassen sich die SFFT-Ergebnisse auch erweitert interpretieren. Die Oberfläche der C-Faser wurde in dieser Arbeit nicht verändert. Die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in den untersuchten Single-Fibre Verbunden änderte sich ebenfalls nicht. Daraus ergibt sich folgende zu diskutierende These: Die Oberfläche der unbeschichteten C-Faser ist für die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung ausschlaggebend.

Einige publizierte Untersuchungen zur Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung mit Epoxid-Polymeren unterstützen diese These.

Erstens: Trotz Verwendung unterschiedlicher Epoxidharze, Härter oder Härtingsbedingungen haben diese nur einen geringen Effekt auf die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung, wenn die gleiche Faser genutzt wird (z.B. [240, 243]). Die prägnantesten Unterschiede in der Stärke der Wechselwirkung von trockenen Single-Fibre Verbunden werden nur durch verschiedene Oberflächenmodifikationen und Beschichtungen der C-Faser erreicht (Kapitel 2.4.5; z.B. [40, 139]).

Zweitens: Mehr polare Gruppen auf der Faseroberfläche, wie sie eine Oberflächenvorbehandlung nach der Faserherstellung hervorruft, bewirken zwar eine erhöhte IFSS, dass diese der Anwesenheit von polaren Gruppen zugeschrieben wird und sie zu stärkeren Wechselwirkungen, evtl. chemischer Art, führen, wurde bereits in Frage gestellt [8, 46]. Nach Drzal et al. wird die Verbesserung viel eher nur der nach der Modifizierung verbleibenden, guthaftenden Oberflächenschicht und der vorliegenden Oberflächenmorphologie der C-Faser zugeschrieben [46, 139].

Dementsprechend wird angenommen, dass die in dieser Arbeit untersuchte C-Faser durch ihre Oberflächenmodifizierung (Kapitel 4.2) eine guthaftende, stabile Oberflächenschicht besitzt. Die vorherrschende mittelstarke Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung ist von der Anzahl und

5 Weiterführende Diskussionsaspekte

Art der polaren Oberflächengruppen auf der Faser abhängig. Die höhere Anzahl polarer Gruppen in unvollständig gehärteten oder in aminreichen CF/EP-Polymeren ist nicht relevant für die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung (Kapitel 4.4). Wichtiger ist, dass die Faser vom Polymer gut benetzt und ummantelt wird, so dass Wechselwirkungen auftreten können. Dafür erscheint, zumindest bei Polymeren mit polaren Gruppen, eine gewisse Oberflächenfunktionalität förderlich.

In wassergesättigten Single-Fibre Verbunden führt die soeben beschriebene Situation zu anderen Schlussfolgerungen: Die polaren Gruppen der Faseroberfläche agieren als Wechselwirkungsplatz für Wassermoleküle (Kapitel 4.1.4), die dann zur reduzierten Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung führen.

Lee et al. beobachtete, dass der prozentuale Abfall der IFSS in wassergesättigten Single-Fibre Verbunden mit oberflächenbehandelten C-Fasern größer ist, als der mit unbehandelten C-Fasern. Daraus schließen Lee et al., dass eine hydrophile Oberfläche der C-Faser zwar essentiell für die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung ist, aber auch dass ein solcher Single-Fibre Verbund weitaus empfindlicher auf Wasser reagiert [16]. Weiterhin, wie eine andere Literaturstelle zeigt, weist ein Single-Fibre Verbund mit einer oberflächenmodifizierten und beschichteten C-Faser im wassergesättigten Epoxid-Polymer einen prozentual stärkeren Abfall der IFSS auf als der einer unbeschichteten, oberflächenmodifizierten C-Faser [4].

Demnach ist auch bei hydrothermisch behandelten CF/EP-Polymeren die Faseroberfläche und deren Modifizierung der bestimmende Faktor für die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung. Wenn die Vielzahl hydrophiler, polarer Gruppen der Faseroberfläche von Wassermolekülen besetzt sind, können diese nicht mehr mit dem fasernahen EP-Polymer wechselwirken, was in der verminderten Stärke der Wechselwirkung resultiert.

Je polarer die Faseroberfläche, desto sensibler müsste der Single-Fibre Verbund auf Wasser reagieren und zwar relativ unabhängig von der Art des Polymers.

Einen Blick in die wassergesättigte Faser/Polymermatrix-Interphase erlauben die vorliegenden Ergebnisse nicht, jedoch spricht nichts gegen die postulierte Wasserabsorption.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich für die CFK-Herstellung, dass eine Faseroberflächenmodifikation zur Entfernung schwach angebundener Oberflächenschichten notwendig ist. Es erscheint auch von Vorteil, dass eine geringe Anzahl polarer Gruppen auf der Faseroberfläche verbleibt: In trockenen Verbunden ist eine ausreichend gute Benetzungsfähigkeit für das Epoxid-Polymer gegeben ebenso wie die Möglichkeit zur Ausbildung von diversen Wechselwirkungen mit polaren Gruppen. Im Hinblick auf die Anwendung in feuchten Umgebungen bietet eine eher gering oxidierte Faseroberfläche den absorbierten Wassermolekülen weniger Wechselwirkungsstellen, die die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung vermindern können. Der in dieser Hinsicht optimierte Grad der Faserfunktionalisierung könnte experimentell bestimmt werden.

Die absorbierte Wasser-Menge

In reinen EP-Polymeren hat die Wasser-Absorption eine unterschiedliche plastifizierende und quellende Wirkung auf gehärtete und zudem eine nachvernetzende Wirkung auf unvollständig gehärtete EP-Polymere (Kapitel 4.1.3). Zudem beeinflusst das Amin/EP-Verhältnis deutlich den absorbierten Wasser-Gehalt. Diese signifikanten Unterschiede finden sich nicht in der

Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung wassergesättigter CF/EP-Polymere wieder.

Die zuvor postulierte These ermöglicht eine Erklärung dafür: Ist das Ausmaß der Schwächung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung von der Polarität der Faseroberflächenzusammensetzung abhängig, ist es nicht ausschlaggebend, wie viel Wasser im Festkörper des EP-Polymers absorbiert wurde. Sobald Wassermoleküle die Faseroberfläche erreichen und die polaren Gruppen besetzen, treten die störenden Wechselwirkungen auf. Dazu muss das EP-Polymer nicht wassergesättigt sein.

Hinzu kommt, dass in einigen Literaturstellen eine bevorzugte Wasser-Diffusion entlang der Faser im Vergleich zu der durch das Polymer postulierten [196–198]. Also könnte sich die absorbierte Wasser-Menge im fasernahen Polymer sowieso von der im Polymervolumen unterscheiden.

In der vorliegenden Arbeit finden sich keine Hinweise darauf, ob die Faser/Polymermatrix-Interphase schneller oder mit einer anderen Menge Wasser gesättigt wird als das umgebende EP-Polymer. Untersuchungsmethoden für solche lokale Wasser-Detektion sind noch nicht ausgearbeitet.

Mechanische Belastung wassergesättigter CF/EP-Polymere

Die mittelstarken Wechselwirkungen zwischen C-Faser und den EP-Polymer können im trockenen Zustand mechanischen Beanspruchungen gut entgegenwirken. Wasserenthaltende Single-Fibre Verbunde, die zwischendurch keine mechanische Belastung erfahren haben, können durch Rücktrocknung wiederhergestellt werden. Sollte dies für CFK generell gelten, ist dies in der technische Anwendung sinnvoll und praktisch, z.B. wenn CFK-Bauteile lange gelagert werden. Die mechanische Belastung in wasserenthaltenden CF/EP-Polymeren wurde in dieser Arbeit nicht direkt untersucht. Doch Abbildung 4.37 deutet darauf, dass die ersten Faserbrüche im SFFT in wassergesättigten CF/EP-Polymeren tendenziell bei niedrigeren Spannungen bzw. Dehnungen auftreten als in trockenen. Verallgemeinert gesagt, sind irreversible Schäden in wasserenthaltenden Verbunden schon bei geringeren Belastungen möglich als in trockenen Verbunden. Ohnehin sind wassergesättigte Verbunde weniger stabil als die im trockenen Zustand. Im Fall einer plastischen Verformung treten irreversible Schäden auf, wie z.B. Faserbrüche oder Delaminationen (Debonding), die durch eine Rücktrocknung nicht wiederhergestellt werden. Für konkrete Aussagen sind weiterführende Experimente nötig.

Untersuchungen in der Literatur belegen diese Idee: Wassergesättigte Single-Fibre Verbunde aus einer C-Faser und einem Epoxid-Polymer wurden um wenige Prozent gedehnt, daraufhin rückgetrocknet und im SFFT geprüft. Das IFSS-Level der unbelasteten rückgetrockneten Single-Fibre Verbunde wurde nicht erreicht, vielmehr entsprach die IFSS der, von wassergesättigten Proben [4].

Wie ließe sich die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung bezüglich Wasser stärken?

Werden die Single-Fibre Verbund Ergebnisse dieser Arbeit auf CFK übertragen, führt Wasser zu einer Schwächung des Materials, da die Wassermoleküle die Faser/Polymer-Wechselwirkung schwächen. Zudem ist es praktisch, dass CFK trotz längerem Kontakt mit Wasser nach einer Rücktrocknung wiederverwendet werden kann ohne Qualitätseinbußen zu akzeptieren. Allerdings sollte eine mechanische Beanspruchung der CFK-Bauteile im wasserenthaltenden

5 Weiterführende Diskussionsaspekte

Zustand vermieden werden. Dies stellt häufig keine realistische Option für CFK-Bauteile in der Anwendung dar. Deshalb ist es sinnvoll, CFK schon bei der Herstellung vor dem Einfluss von Wasser zu schützen.

Im folgenden Abschnitt werden kurz einige Ideen vorgeschlagen und diskutiert, die trotz Anwesenheit von Wasser zu einer stabileren Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung führen könnten.

- Eine nur zum geringen Anteil mit polaren Gruppen funktionalisierte Faseroberfläche kann zu ausreichend mittelstarker Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung führen. Durch die milde Funktionalisierung entstehen keine Schäden im Festkörper der C-Faser [46, 170]. Dabei werden schwachgebundene Oberflächenschichten entfernt, was sich zusätzlich positiv auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in trockenen Verbunden auswirkt. Eine solche C-Faseroberfläche bietet weniger Wechselwirkungsplätze für Wassermoleküle. Ein nanoskaliges Aufräumen der Faseroberfläche, häufig ein Nebeneffekt einer Oberflächenmodifizierung, trägt mit zur verbesserten Wechselwirkung bei. Auch ohne eine zusätzliche chemische Modifizierung bringt das Aufräumen einen zusätzlichen mechanischen Formschluss mit sich.
- Die in der technischen Anwendung häufig genutzten hydrophilen (z.B. epoxidhaltigen) Schichten sind wasserempfindlich. Eine hydrophobe, polymere Schichte müsste im Bezug auf Wasser weniger angreifbar sein und den Wasser-Gehalt in der Nähe der Faseroberfläche reduzieren. Durch die Schichte wäre die C-Faser für die mechanische Weiterverarbeitung geschützt. Mit einer geeigneten Polymermatrix kann die Benetzung sichergestellt werden und damit gleichzeitig eine ausreichend gute physikalische Wechselwirkung zwischen der beschichteten Faseroberfläche und dem Polymer ermöglichen.
- Eine weitere Möglichkeit wäre das Einführen von chemischen Wechselwirkungen, also einer direkten Faser/Polymermatrix-Haftung z.B. über Haftvermittler. Bei Glasfasern ist dies mit funktionalisierten Silanen bereits üblich [258]. Jedoch könnten chemische Wechselwirkungen zwischen C-Faser und Epoxid-Polymer während der Härtung bei üblicherweise sehr hohen Temperaturen von über 160°C aufgrund der großen Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu irreversiblen Schäden der C-Faser, des Polymers bzw. der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung führen. Dies zeigte schon die Herstellung der Single-Fibre Verbunde des EP_1.0_190_CF (Einleitung von Kapitel 4.3.2 und Anmerkung in Fußnote auf Seite 101). Die daraus folgende Option für CFK wäre die Verwendung von Epoxid-Polymeren, die bei niedrigen Temperaturen härten und dennoch die bevorzugten mechanischen Eigenschaften aufweisen.
- Letztendlich kann ein CFK-Bauteil auch klassisch vor einem vorübergehenden Wasserkontakt geschützt werden, indem das Eindiffundieren von Wasser in das Material verhindert wird. Dafür würden sich wasserabweisende Beschichtung oder Lackierung eignen.

6 Fazit und Ausblick

Die in dieser Arbeit hergestellten Modell-CFK mit variierender Epoxid-Polymermatrix wurden dem Einfluss von Wasser ausgesetzt, um sie auf ihre Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung im frisch hergestellten und im wassergesättigten Zustand zu prüfen. Die Evaluierung der Stärke der Wechselwirkung erfolgte mit dem mikromechanischen Single-Fibre Fragmentation Test (SFFT), dessen Aufbau und Durchführung Teil der Arbeit waren.

Die untersuchten Single-Fibre Verbunde bestehen aus einer unbeschichteten Kohlenstofffaser des Typs Sigrafil C30 (C-Faser) und einem mit Isophorondiamin gehärteten DGEBA-basierten Epoxidharz, deren Härtingsgrad und Amin/EP-Verhältnis systematisch variiert wurde. Mit den unterschiedlichen EP-Polymervariationen sollen verschiedene Interphasen eingestellt werden und verschiedene funktionelle Gruppen für eine Wechselwirkung mit der C-Faser zu Verfügung gestellt und erfasst werden. Daher basieren die Untersuchungen zur Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung auf einer detaillierten Charakterisierung der reinen EP-Polymere hinsichtlich der chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften im trockenen und wassergesättigten Fall. Aus den Ergebnissen werden Schlussfolgerungen über den Aufbau des Polymernetzwerks gezogen und mit theoretisch aufgestellten Modellvorstellungen aus Kapitel 1.3 verglichen.

Die Abbildung 6.1 skizziert die in dieser Arbeit untersuchten Fälle:

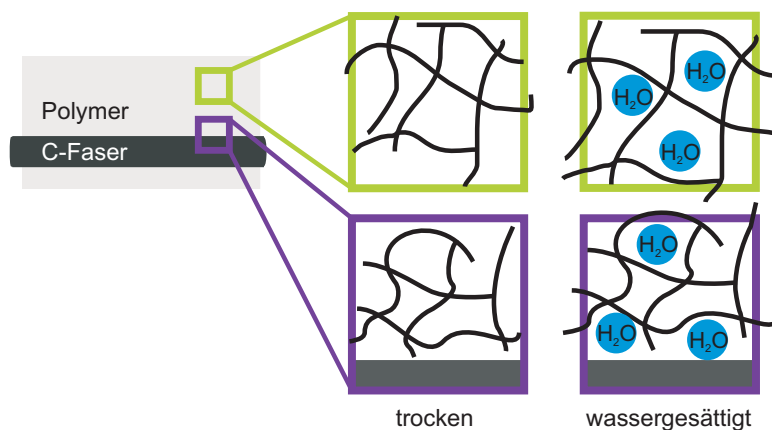


Abbildung 6.1: Skizzierung der in dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen zum Einfluss von Wassermolekülen im EP-Polymer und im Single-Fibre Verbund im Hinblick auf die Charakterisierung der C-Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung mit verschiedenen Polymervariationen.

In wenigen Worten zusammengefasst...

Die Charakterisierung der trockenen EP-Polymere zeigt, dass durch die jeweilige Änderung von Härtingsgrad oder Amin/EP-Verhältnis unterschiedliche Netzwerkichten und verschie-

dene chemische Umgebungen im Netzwerk vorliegen.

Durch Härtungstemperatur (60 bis 190°C) und -dauer lässt sich der Härungsgrad des stöchiometrisch ausgeglichenen EP-Polymers (EP_1.0_YY), von verschiedenen unvollständig gehärteten Stufen bis hin zu vollständig gehärtet, einstellen. Der Härungsgrad lässt sich mit der Glasübergangstemperatur charakterisieren, was auch die Netzwerkdicke des EP-Polymers widerspiegelt. Die unvollständig gehärteten EP-Polymere enthalten reaktive Epoxid- und Amin-Gruppen, die je nach Härungsgrad mit der Zeit und besonders bei erhöhten Temperaturen weitere Vernetzungsreaktionen eingehen.

In der mechanischen Prüfung bei Raumtemperatur zeigen die EP-Polymere über einen gewissen Härtungstemperaturbereich (100 bis 160°C) konstant hohe Kennwerte. Bei zu geringem Umsatz ($\approx 90\%$ in EP_1.0_60) ist die mechanische Stabilität wegen der unzureichend ausgebildeten Netzwerkstruktur nicht gegeben. Auch eine lange Nachhärtung (EP_1.0_190) bewirkt eine Verminderung der mechanischen Eigenschaften: Das EP-Polymer ist sehr spröde mit einer geringen Festigkeit, die mit einer beginnenden Degradierung begründet werden kann. Die verschiedenen Beobachtungen aus den mechanischen Prüfungen legen nahe, dass bei Raumtemperatur nicht die Netzwerkdicke die Polymereigenschaften bestimmt.

Das Variieren des Amin/EP-Verhältnisses (0.8 bis 2.0) hat einen prägnanten Einfluss auf die Netzwerkdicke. Durch ein Ungleichgewicht im Amin/EP-Verhältnis verbleiben potentiell reaktive, polare Gruppen im Netzwerk, deren Anzahl mit stärkerer Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis wächst. Die physikalischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften ändern sich gravierender in Richtung der epoxidreichen EP-Polymere als in Richtung aminreicher EP-Polymere, z.B. weisen EP-Polymere mit einem Amin/EP-Verhältnis von 1.0 bis 1.5 hohe Netzwerkdichten und hohe mechanische Kennwerte auf. Ein Epoxid-Überschuss von 25% bewirkt einen starken Abfall der Glasübergangstemperatur ($\Delta T_g \approx 50K$) im Vergleich zu der maximal erreichten Glasübergangstemperatur des Referenz-EP-Polymers. Eine ähnliche Differenz auf der Seite der aminreichen EP-Polymeren wird erst bei 100%igem Amin-Überschuss beobachtet.

Der Effekt der polaren Gruppen im Netzwerk wird besonders anhand der Wasser-Absorption in die EP-Polymere deutlich. Die Wasser-Aufnahmeexperimente spielen in dieser Arbeit eine doppelte Rolle: Die polaren Wassermoleküle dienen als Sonde zur Netzwerkcharakterisierung, insbesondere für polare Gruppen, und ebenso als Alterungsmedium für die EP-Polymere und deren CF/EP-Polymere (Single-Fibre Verbunde).

Die Ergebnisse der EP-Polymercharakterisierung lassen sich gut mit den Netzwerkstrukturen der aufgestellten theoretischen Modellvorstellungen erklären und stimmen besonders mit ihnen überein, wenn die Netzwerkdicke oder polare Gruppen entscheidend für die Eigenschaften sind. Dazu gehören die Eigenschaften, die im entropieelastischen Zustand des EP-Polymers gemessen werden, da sie dann von der Netzwerkdicke geprägt sind. Einige makroskopische Größen, wie E-Modul, Bruchdehnung oder Dichte, die bei Raumtemperatur (bzw. im Glaszustand) gemessen werden, können mit den Modellvorstellungen nicht erklärt werden, da diese eher von der Packungsdichte und der Stärke intermolekularer Wechselwirkungen bestimmt sind, als von der Netzwerkdicke.

Vollständig gehärtete EP-Polymere erreichen eine Wassersättigung bei den Alterungsexperimenten in Wasser (bei 55°C). Deren Wasser-Diffusion lässt sich mit dem Fick'schen Diffusionsmodell beschreiben. Unvollständig gehärtete EP-Polymere erreichen dagegen keine Sättigung. Sie härten während der hydrothermischen Auslagerung nach, wobei die Wassermoleküle die

Nachvernetzung zusätzlich verstärken. Dennoch ähneln sich die absorbierten Wasser-Gehalte der stöchiometrisch ausgeglichenen EP-Polymere (ca. $m_{exp,xx} \approx 2wt\%$ nach ca. 1500h). Generell haben absorbierte Wassermoleküle eine plastifizierende und quellende Wirkung auf die EP-Polymere.

Das Verhalten der aminreichen EP-Polymere im Wasser ähnelt dem des stöchiometrisch ausgeglichenen EP-Polymers mehr als das Verhalten des epoxidreichen EP_0.8_140: Die Wasser-Absorption in die aminreichen EP-Polymere erreicht einen Sättigungsgehalt und lässt sich mit dem Fick'schen Diffusionsmodell beschreiben. Das Amin/EP-Verhältnis prägt den absorbierten Wasser-Gehalt und die Diffusionsgeschwindigkeit: Je größer der Amin-Anteil ist, desto mehr Wasser wird absorbiert, dafür diffundiert es langsamer. Die überschüssigen, freien Amin-Gruppen ermöglichen den hohen Wasser-Gehalt, denn sie dienen als Wechselwirkungsplätze für Wassermoleküle mit denen sie Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Aufgrund dieser Wechselwirkungen mit den Amin-Gruppen sinkt die Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle. Dies wird durch die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie der Wasser-Diffusion bestätigt, die mit steigendem Amin-Anteil wächst. Denn je mehr freie Amin-Gruppen vorhanden sind, desto mehr Energie muss zur Überwindung der Sprungbarriere aufgebracht werden. Die Rücktrocknungsexperimente des stöchiometrisch ausgeglichenen und der aminreichen EP-Polymere erreichen eine vollständige Desorption des absorbierten Wassers und die ursprüngliche Glasübergangstemperatur wird wieder erreicht. Folglich finden im beobachteten Auslagerungszeitraum keine irreversiblen Veränderungen des Polymernetzwerks statt. Die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und dem EP-Polymer sind physikalischer Natur.

Das epoxidreiche EP_0.8_140 bildet eine Ausnahme: So stellt sich kein Sättigungsgehalt ein und die absorbierten Wassermoleküle bewirken eine Nachvernetzung, die anhand der Glasübergangstemperatur zu beobachten ist.

Hinsichtlich der vollständigen Vernetzung, guten mechanischen Kennwerten und einer gewissen Sicherheit gegenüber der Wasser-Absorption ist für die untersuchten EP-Polymere ein Arbeiten mit einem geringen Amin-Überschuss (bis zu einem Amin/EP-Verhältnis ≈ 1.2) vorteilhafter als mit einem epoxidreichen bzw. stöchiometrisch ausgeglichenen Amin/EP-Verhältnis.

Die Prüfbedingungen des SFFT schränken die Nutzung der EP-Polymere ein: Einige EP-Polymere lassen sich im SFFT nicht prüfen, da sie mechanisch nicht stabil genug sind. Die vorab durchgeführten Zugprüfungen geben zuverlässig Aufschluss über die Eignung als Polymermatrix für SFFT-Experimente.

Die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung in trockenen, frisch hergestellten Single-Fibre Verbunden der EP-Polymere mit einer C-Faser (CF/EP-Polymere) ist dem beobachteten Versagensmodus nach von mittelstarker Stärke. Es tritt ein Versagen bzw. ein Riss entlang der Faser/Polymermatrix-Grenzfläche bzw. in der Interphase in der Nähe der Faserbrüche auf.

Den SFFT-Ergebnissen nach ist die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung unabhängig vom Härtegrad oder Amin/EP-Verhältnis der geprüften Single-Fibre Verbunde. Das bedeutet, die Vielfalt und Anzahl der angebotenen funktionellen Gruppen der EP-Polymere haben keinen Effekt auf die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung. Dies trifft ebenfalls auf die wassergesättigten CF/EP-Polymere untereinander zu. Dafür ändert sich der Versagensmodus in Anwesenheit von Wasser so offensichtlich, dass dieser schon während der Prüfung zu beobachten ist: Um einen Faserbruch tritt ausgeprägtes Debonding, Ablösung des Polymers von der Faser, auf. Die Interphasen-Scherfestigkeit (IFSS nach dem Kelly/Tyson-Modell) in den wassergesättigten CF/EP-Polymeren reduziert sich um 30 bis 50% im Vergleich zu den trockenen. Ein zweites Modell (Ansatz von Cox) ergänzt die Auswertung unter Miteinbeziehen von bis

dahin nicht berücksichtigten Polymereigenschaften (E_{fib}/E_M). Diese Ergebnisse bestätigen die beobachteten Ergebnisse und unterstreichen, dass die Schwächung der Wechselwirkung in wassergesättigten CF/EP-Polymeren auf die absorbierten Wassermoleküle zurückzuführen ist und nicht aufgrund durch Wasser veränderter EP-Polymereigenschaften hervorgerufen wird. Die Ergebnisse resultieren in der Aussage, dass die Variierung des EP-Polymer(-Netzwerks) und damit die chemische Umgebung im EP-Polymernetzwerk keinen deutlichen Einfluss auf die Stärke der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung hat. Daraus folgt, dass physikalische Wechselwirkungen die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung prägen.

Die Reduzierung der IFSS und die Änderung im Versagensmodus durch Wasser lassen sich dadurch erklären, dass die absorbierten Wassermoleküle nicht nur mit den polaren Gruppen im EP-Polymer sondern auch mit denen auf der Faseroberfläche wechselwirken. Den XPS-Ergebnissen der C-Faser nach, sind viele sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen in der Oberflächenschicht vorhanden, wie zum Beispiel Hydroxyl-, Ether-, Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen, wobei keine dieser Gruppen besonders häufig vertreten ist. Durch die Wassermoleküle an der Faseroberfläche werden die Wechselwirkungen zum fasernahen Polymer gestört, da sich bspw. starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den funktionellen Gruppen der Faseroberfläche bilden können.

Die durch Wassermoleküle induzierte Schwächung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung ist reversibel: Nach der vollständigen Rücktrocknung der CF/EP-Polymere erhöht sich die Stärke der Wechselwirkung auf der IFSS auf das ursprüngliche Niveau ($\tau_{IFSS}(trocken) \approx \tau_{IFSS}(redry)$). Der Versagensmodus entspricht dem der trockenen Single-Fibre Verbunde.

Daraus folgt, dass die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung sowie die Wechselwirkung von Wasser in der Interphase physikalischer Natur ist.

Die fehlende Auswirkung in der IFSS der diversen EP-Polymervariationen in den verschiedenen Zuständen, führte zur Aufstellung einer ergänzenden, verallgemeinerten These: Die Modifizierung (polare Gruppen und Beschichtungen) und die Morphologie der Faseroberfläche prägen die Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung viel gravierender als es Polymervariationen bewirken können.

... und Ideen für folgende Arbeiten

Die Experimente und ihre Bewertung im Hinblick der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung unterliegen den Einschränkungen des in dieser Arbeit untersuchten, einfachen, aminisch gehärteten Epoxid-Polymers, der unbeschichteten C-Faser und der ausgewählten Methoden. Während der experimentellen Arbeiten und in Folge der Auswertung ergeben sich interessante Ideen für Folgeexperimente, die die Gültigkeit der aufgestellten Thesen erweitern und auf andere Faser/Polymermatrix-Kombinationen übertragen werden können.

Es ist sinnvoll die einfachen und bereits gut charakterisierten EP-Polymere für weitere Untersuchungen zu nutzen. So könnten z.B. molekulare Simulationen in Kombination mit IR-Experimenten das Verständnis für den Effekt von Wasser im Polymernetzwerk vertiefen und Informationen über die Position der Wassermoleküle im Polymer und in Single-Fibre Verbunden liefern.

Zur Stärkung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung wurden einige Ideen bereits im vorherigen Kapitel 5 genannt: z.B. eine nicht oxidative Oberflächenmodifizierung der C-Faser. Konkret könnte sich dafür eine thermische Faserflächen-Vorbehandlung bei hohen Temperaturen ($> 600^\circ\text{C}$) unter Sauerstoffausschluss und mit variierender Sauerstoffmenge eignen,

um den Effekt der Anzahl polarer Gruppen auf der Faser auf die Wechselwirkung zum Polymer mit und ohne Wasser näher zu untersuchen.

Eine weitere Idee stellen Untersuchungen zur Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung mit verschiedenen Wassergehalten im Polymer und in Fasernähe dar. Das Einstellen verschiedener Wassergehalte auf mikroskaliger Ebene ist anspruchsvoll, würde jedoch die Fragestellung klären, welche absorbierten Wassermengen in den Single-Fibre nötig sind, die in dieser Arbeit beobachtete Schwächung der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung bewirken.

Ebenso interessant ist die Fragestellung, wie sich geringe mechanische Belastungen von Single-Fibre Verbunden im wasserenthaltenden Zustand auf die Reversibilität der Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung auswirkt.

Im Hinblick darauf, dass Single-Fibre Verbunde Modell-Faserverbundwerkstoffe sind, ist es sinnvoll die in dieser Arbeit durchgeführten Variationen der Polymermatrix und der Auslagerungsbedingungen sowie die soeben vorgeschlagenen Ideen auf CFK-Laminate bzw. andere reale CFK-Bauteile zu übertragen und somit das Verständnis zur Faser/Polymermatrix-Wechselwirkung zu erweitern.

A Anhang

A.1 Wasser-Absorptionsgraphen der EP_XX_140 Polymere

Abbildung A.1 zeigt die im Kapitel 4.1.4 nicht dargestellten Wasser-Absorptionskurven bei Raumtemperatur (RT), 55°C und 80°C folgender EP-Polymere: EP_0.8_140, EP_1.2_140, EP_1.5_140 und EP_2.0_140.

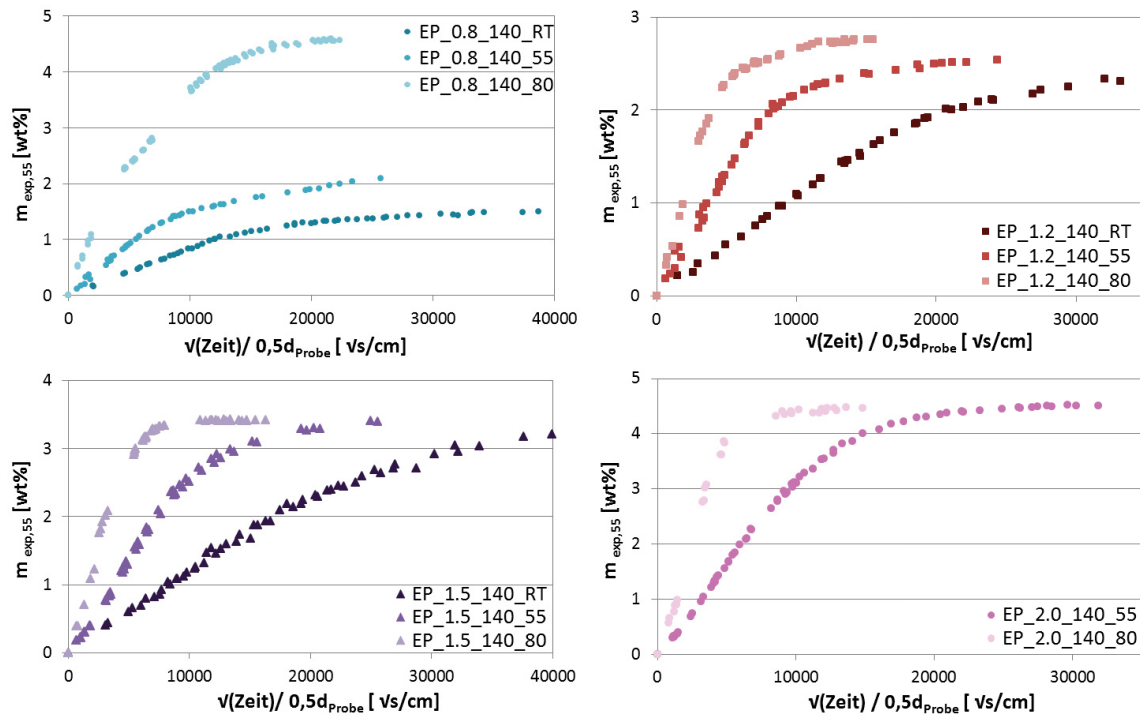


Abbildung A.1: Wasser-Absorption bei den Auslagerungstemperaturen RT, 55°C und 80°C von EP_0.8_140, EP_1.2_140, EP_1.5_140 und EP_2.0_140 (von oben links nach unten rechts).

A.2 Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Wasser-Diffusion

Darstellung der Diffusionskoeffizienten von Wasser in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_a der Wasser-Diffusion der EP-Polymere.

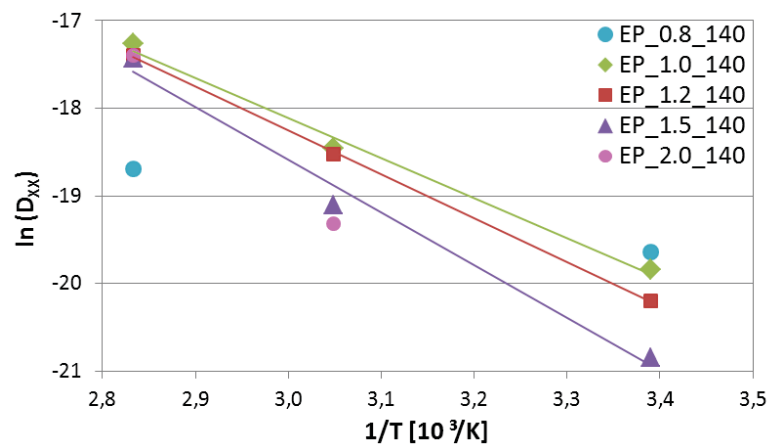


Abbildung A.2: Arrhenius-Auftragung der Diffusionskoeffizienten von Wasser in den EP_XX_140.

A.3 IR-Spektren der gehärteten EP_XX_140

Ein qualitativer Nachweis von unreaktierten Epoxid-Gruppen in EP_XX_140 ist auf Basis von IR-Spektren möglich. Die für Epoxid-Gruppen charakteristische Bande bei ca. $\nu = 915\text{cm}^{-1}$ entspricht der Deformationsschwingung von Epoxid-Gruppen [226].

In Abbildung A.3 sind die IR-Spektren der gehärteten EP_XX_140 (außer EP_2.0_140) dargestellt (Kapitel 4.1.2). Das IR-Spektrum des EP_0.8_140 zeigt eine ausgeprägte Bande bei $\nu = 913\text{cm}^{-1}$. Das spricht für das Vorhandensein von Epoxid-Gruppen. Die wenig intensive Bande bei $\nu = 914\text{cm}^{-1}$ des Spektrum des Referenz-EP-Polymers EP_1.0_140 deutet auf eine geringe Menge nicht reagierter Epoxid-Gruppen hin. In den aminreichen EP-Polymeren ist kein Hinweis auf freie Epoxid-Gruppen zu beobachten.

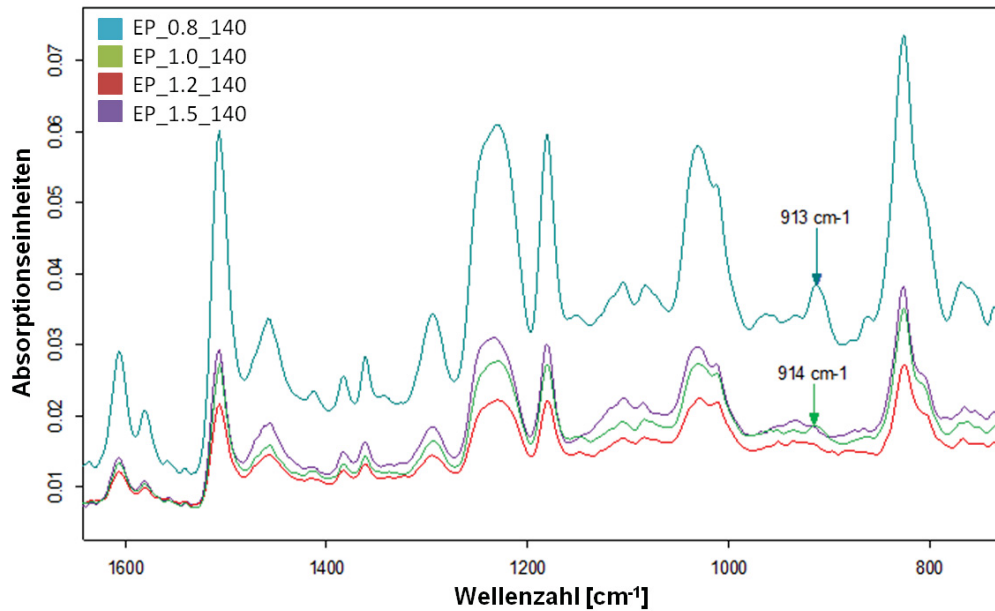


Abbildung A.3: IR-Spektren der gehärteten EP_XX_140.

A.4 XPS-Detailspektren der C-Faser

In der Abbildung A.4 sind das C1s- bzw. das O1s-Detailspektrum einer XPS-Messung an einem Faserbündel mit den angefitzten Peaks der entsprechenden funktionellen Gruppen dargestellt.

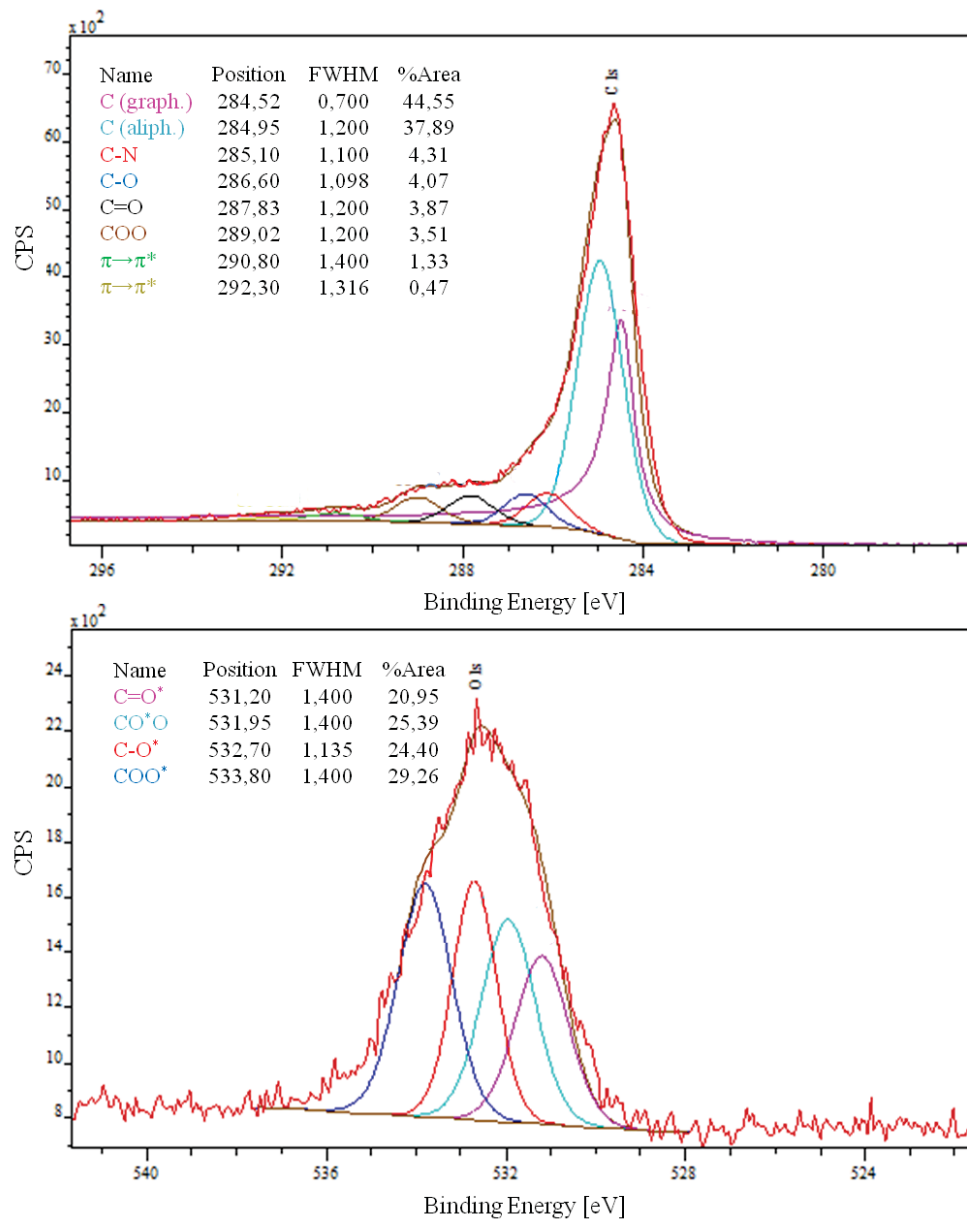


Abbildung A.4: XPS-Messung der C-Faser: Detailspektren des C1s-Signals (oben) und des O1s-Signals (unten).

A.5 Einzelfaser-Zugprüfung: Weibull-Diagramm für E_{fib}

Die Ergebnisse des E-Moduls der C-Faser aus den Einzelfaser-Zugprüfungen sind in der folgenden Abbildung als Weibull-Diagramm dargestellt. Die Auswertung erfolgte analog zu der der Zugfestigkeit der C-Faser (Kapitel 4.2).

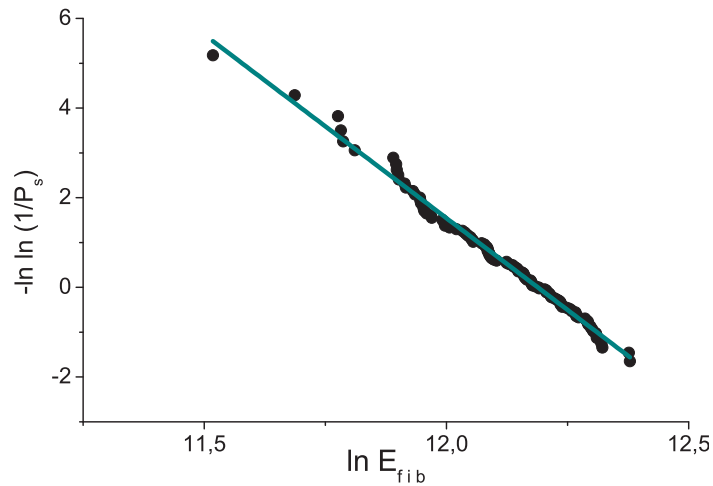


Abbildung A.5: Weibull-Diagramm zur Bestimmung der Weibull-Parameter m_W und E_{fib} : Auftragung der E-Modul-Werte der C-Faser aus den Einzelfaser-Zugprüfungen.

A.6 Histogramme der Fragmentlängen-Verteilungen der CF/EP-Polymere

Zur vollständigen Darstellung der Ergebnisse des SFFT aus Kapitel 4.3.2 zeigt die folgende Abbildung A.6 die Verteilung der Fragmentlängen aus dem SFFT von EP_1.0_100_CF und EP_1.0_160_CF. Abbildung A.7 zeigt die entsprechenden Histogramme für EP_1.2_140_CF und EP_1.5_140_CF. Die wassergesättigten CF/EP-Polymervariationen zeigen bei wassergesättigten SFF-Proben den bereits beschriebenen Effekt der Verbreiterung und Verschiebung der Fragmentlängen-Verteilung hin zu längeren Fragmenten. Der Effekt ist visuell beurteilt für EP_1.0_100_CF stärker ausgeprägt als für EP_1.0_160_CF.

In Abbildung A.8 sind die in Kapitel 4.3.2 nicht dargestellten Fragmentlängen-Verteilungen der rückgetrockneten EP_1.2_140_CF und EP_1.5_140_CF abgebildet.

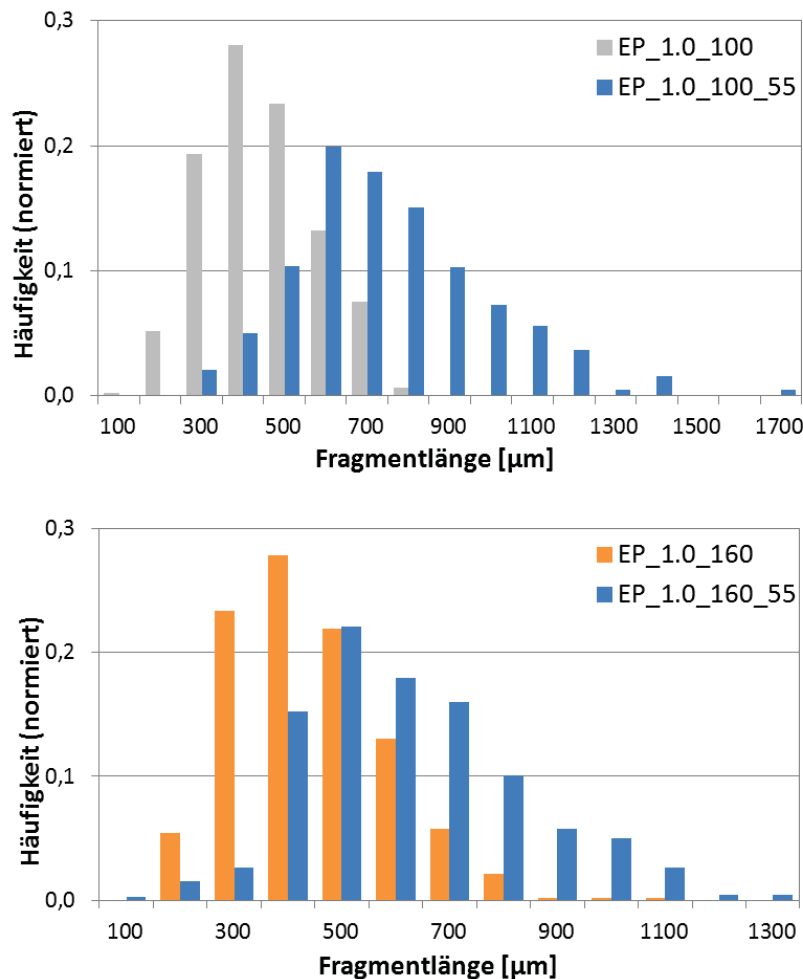


Abbildung A.6: Histogramme der Fragmentlängen-Verteilungen von jeweils trockenen und wassergesättigten EP_1.0_100_CF (oben) und EP_1.0_160_CF (unten) im Vergleich.

A.6 Histogramme der Fragmentlängen-Verteilungen der CF/EP-Polymere

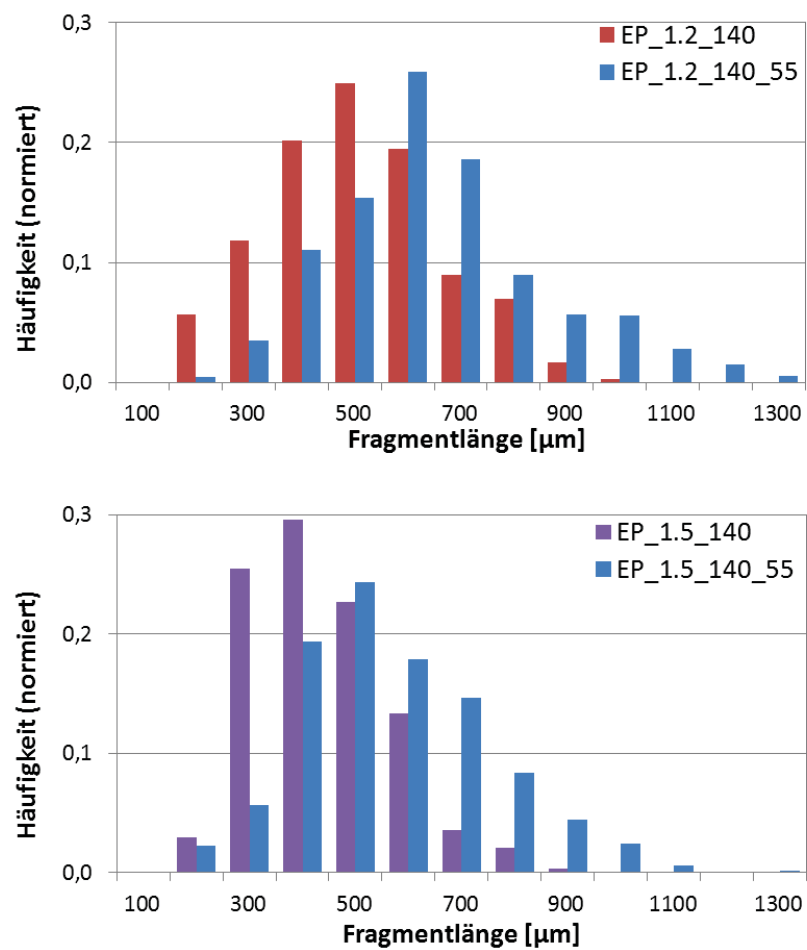


Abbildung A.7: Histogramme der Fragmentlängen-Verteilungen der trockenen und wassergesättigten EP_1.2_140_CF (oben) und EP_1.5_140_CF (unten).

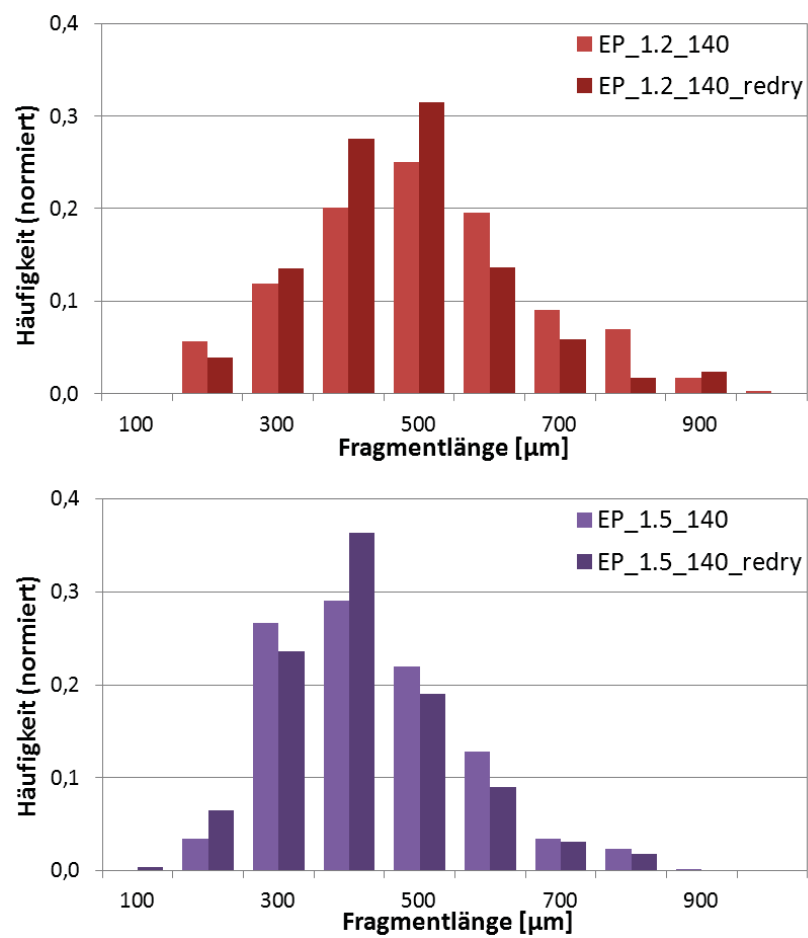


Abbildung A.8: Histogramme der Fragmentlängen-Verteilungen der jeweils trockenen und rückgetrockneten EP_1.2_140_CF (oben) und EP_1.5_140_CF (unten) im Vergleich.

A.7 Tabellarische Auflistung der SFFT-Ergebnisse

In folgenden Tabellen sind die Werte der mittleren Fragmentlängen \bar{l} und die nach dem Kelly/Tyson-Modell (Gleichung 2.10) berechneten Interphasen-Scherfestigkeiten (τ_{IFSS}) für alle CF/EP-Polymere als Ergänzung zu den Säulen-Diagrammen in Kapitel 4.3 dargestellt.

Tabelle A.1: SFFT-Ergebnisse der CF/EP-Polymere im trockenen Zustand: Mittlere Fragmentlänge \bar{l} aus den Fragmentlängen-Verteilungen.

Härtungstemperatur Amin/EP-Verhältnis		EP_XX_100	EP_XX_140	EP_XX_160
EP_1.0_YY	$\bar{l}[\mu m]$	465 ± 62	419 ± 54	453 ± 51
EP_1.2_YY	$\bar{l}[\mu m]$		502 ± 79	
EP_1.5_YY	$\bar{l}[\mu m]$		439 ± 55	

Tabelle A.2: SFFT-Ergebnisse der CF/EP-Polymere im wassergesättigten Zustand: Mittlere Fragmentlänge $\bar{l}(H_2O)$ aus den Fragmentlängen-Verteilungen.

Härtungstemperatur Amin/EP-Verhältnis		EP_XX_100_55	EP_XX_140_55	EP_XX_160_55
EP_1.0_YY_55	$\bar{l}(H_2O)[\mu m]$	766 ± 79	701 ± 94	637 ± 110
EP_1.2_YY_55	$\bar{l}(H_2O)[\mu m]$		660 ± 69	
EP_1.5_YY_55	$\bar{l}(H_2O)[\mu m]$		579 ± 71	

Tabelle A.3: SFFT-Ergebnisse der rückgetrockneten CF/EP-Polymere: Mittlere Fragmentlänge $\bar{l}(redry)$ aus den Fragmentlängen-Verteilungen.

Härtungstemperatur Amin/EP-Verhältnis	mittl. Fragmentlänge $\bar{l}(redry)[\mu m]$
EP_1.0_140_redry	390 ± 76
EP_1.2_140_redry	479 ± 27
EP_1.5_140_redry	423 ± 51

Tabelle A.4: Interphasen Scherfestigkeit der CF/EP-Polymere im trockenen, wassergesättigten und rückgetrockneten Zustand.

Einfluss des Amin/EP-Verhältnisses	EP_1.0_140	EP_1.2_140	EP_1.5_140
$\tau_{IFSS}(trocken)[MPa]$	$46,8 \pm 6,5$	$38,8 \pm 6,2$	$44,3 \pm 6,1$
$\tau_{IFSS}(H_2O)[MPa]$	$25,5 \pm 3,7$	$27,4 \pm 3,3$	$32,0 \pm 4,3$
$\tau_{IFSS}(redry)[MPa]$	$51,0 \pm 10,4$	$39,9 \pm 3,3$	$46,3 \pm 6,2$

Einfluss der Härtungstemperatur	EP_1.0_100	EP_1.0_140	EP_1.0_160
$\tau_{IFSS}(trocken)[MPa]$	$41,4 \pm 6,0$	$46,8 \pm 6,6$	$42,7 \pm 5,5$
$\tau_{IFSS}(H_2O)[MPa]$	$23,0 \pm 2,7$	$25,5 \pm 3,7$	$28,6 \pm 5,2$

A.8 Parameter der angepassten log-Normal-Verteilungen

An die experimentellen Fragmentlängen-Verteilungen wurde jedes CF/EP-Polymer eine log-Normal-Verteilung angepasst, um die mittlere Fragmentlänge \bar{l} , die in Kapitel 4.3 vorgestellt wurden, zu ermitteln (Kapitel 3.2.4). Die optimierten Parameter μ und w der log-Normal-Verteilung sind in der folgenden Tabelle zu finden.

Tabelle A.5: Die für jede CF/EP-Polymervariation gemittelten Parameter μ und w der an die experimentellen Fragmentlängen-Verteilungen angepassten log-Normal-Verteilungen.

CF/EP-Polymer		trocken	wasser- gesättigt	rück- getrocknet
EP_1.0_140	μ	397 ± 50	678 ± 91	372 ± 76
	w	$0,32 \pm 0,09$	$0,25 \pm 0,09$	$0,31 \pm 0,04$
EP_1.2_140	μ	486 ± 78	636 ± 68	463 ± 30
	w	$0,25 \pm 0,07$	$0,26 \pm 0,08$	$0,25 \pm 0,07$
EP_1.5_140	μ	421 ± 53	554 ± 70	408 ± 49
	w	$0,29 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,06$	$0,27 \pm 0,05$
EP_1.0_100	μ	444 ± 58	735 ± 71	
	w	$0,30 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,05$	
EP_1.0_160	μ	430 ± 51	607 ± 99	
	w	$0,32 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,06$	

B Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Begriff
2K-EP	Zwei-Komponenten Epoxid-Polymer
at%	Atomprozent
aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
b	Probenbreite
C-Faser	Kohlenstofffaser (Carbon fibre)
CFK	Kohlenstofffaser-verstärkter Kunststoff bzw. Kohlenstofffaser-Verbundkunststoff
C_x	Netzwerkdichte
d	Probendicke
$d_{Schicht}$ bzw. d_{Probe}	Schicht- bzw. Probendicke für die Wasser-Absorption
d_{fib}	Faserdurchmesser
$D (D_{xx})$	Diffusionskoeffizient (von Wasser bei xx°C)
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenol A (Bisphenol-A-Diglycidylether)
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E-Modul	Elastizitätsmodul
E_{fib} bzw. E_M	E-Modul der C-Faser bzw. des EP-Polymers
E_a	Aktivierungsenergie
EEW	Epoxid-Äquivalent-Gewicht (epoxy equivalent weight)
EP	Verwendetes DGEBA-basiertes Epoxidharz
EP-Polymer	Bezeichnung für die in dieser Arbeit hergestellten IPDA/EP-Polymer-Konstellationen
f_{EP} bzw. f_{Amin}	Funktionalität des Epoxidharzes bzw. Amins
F	Kraft
FVK	Faserverbundkunststoff bzw. faserverstärkter Kunststoff
ΔH_{Rkt}	Reaktionsenthalpie
ΔH_{Rest}	Restreaktionsenthalpie
G_{rub}	Schermodul des Polymers im entropieelastischen Zustand
graph.	graphitisch
h	Stunde
HA	Amin-Äquivalent
HD-PE	„high density“- Polyethylen
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IFSS	Interphasen-Scherfestigkeit (Interfacial Shear Strength)
ILSS	Interlaminare-Scherfestigkeit (Interlaminar Shear Strength)
IPDA	Isophorondiamin
k_{ideal}	idealer, theoretischer Proportionalitätsfaktor zw. l_c und E_{fib}/E_M

B Verwendete Abkürzungen

K	experimentelle Proportionalitätskonstante zwischen l_c und E_{fib}/E_M
l	Probenlänge
$\Delta l_{exp,55}$	Quellung/Längenänderung des EP-Polymers bei 55°C
\bar{l}	Mittlere Fragmentlänge aus Fragmentlängen-Verteilung
\bar{L}	Mittlere Fragmentlänge aus (Gauge-Länge pro Anzahl Fragmente)
l_c	kritische Fragmentlänge
m	Masse
M	Molmasse
M_c	mittlere Molmasse der Polymerketten zw. zwei Netzwirknoten
\bar{M}_{EP}	mittlere Molmasse des verwendeten Epoxidharzes
$m_{exp,xx}$	Wasser-Absorption im EP-Polymer bei xx°C aus dem Experiment
M_{xx}^{∞}	Maximale Wasser-Absorption im EP-Polymer bei xx°C nach der Anpassung an das Fick'sche Diffusionsmodell
m_W	Weibull-Modul (aus Einzelfaser-Zugprüfungen der C-Faser)
$M(x)_{log-Norm}$	Mittelwert der log-Normal-Verteilung
m-PDA	meta-Phenyldiamin
n bzw. (\bar{n})	(mittlerer) Polymerisationsgrad
n_{EP} bzw. n_{Amin}	Stoffmenge des Epoxidharzes bzw. Amins
P_{fail}	Versagenswahrscheinlichkeit
$P_{survive}$	Überlebenswahrscheinlichkeit
PAN	Polyacrylnitril
R	allgemeine Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J/K mol}$
REM	Rasterelektronenmikroskopie
r.F.	relative Feuchtigkeit
Rkt	Reaktion
RT	(Labor)-Raumtemperatur (22°C)
SFFT	Single-Fibre Fragmentation Test (Einzelfaser-Fragmentationstest)
T	Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
w	Parameter der log-Normal-Verteilung
wt%	Gewichtsprozent
α_W	Weibull-Modul in 2-Parameter Weibullverteilung
α_{lin}	thermischer Ausdehnungskoeffizient, eindimensional
β	Skalenparameter in 2-Parameter Weibullverteilung
ϵ	Dehnung
ϵ_M	Bruchdehnung des EP-Polymers
μ	Parameter der log-Normal-Verteilung
ν_M	Poissonzahl des Polymers
ρ	Dichte
σ	Zugfestigkeit
σ_0	Charakteristische Zugfestigkeit der C-Faser
$\sigma_{fib}(l_c)$	Zugfestigkeit der C-Faser der Länge l_c
τ_{IFSS}	Interphasen-Scherfestigkeit
ν	Wellenzahl

Literaturverzeichnis

- [1] Weitsman, Y. J.; Elahi, M. *Mech. Time-Depend. Mat.* **2000**, *4*, 107–126.
- [2] Dao, B.; Hodgkin, J.; Krstina, J.; Mardel, J.; Tian, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 901–910.
- [3] Ehrenstein, G. *Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe- Verarbeitung- Eigenschaften*; Carl Hanser Verlag, 2006.
- [4] Drzal, L. T.; Rich, M. J.; Koenig, M. F. *J. Adhesion* **1985**, *18*, 49–72.
- [5] Hughes, J. D. H. *Compos. Sci. Technol.* **1991**, *41*, 13–45.
- [6] Tang, L.-G.; Kardos, J. L. *Polym. Composite* **1997**, *18*, 100–113.
- [7] Jancar, J. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 6747–6757.
- [8] Drzal, L. T. *ASM Handbook: Interfaces and Interphases*, Vol. 21; ASM International, 2001.
- [9] Jones, F. R. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2010**, *24*, 171–202.
- [10] Garton, A.; Stevenson, W. T. K.; Wang, S. P. *J. Polym. Sci. A* **1988**, *26*, 1377–1391.
- [11] Attwood, D.; Marshall, P. *Composites Part A* **1996**, *27*, 775–779.
- [12] Vickers, P. E.; Turner, M. E.; Abel, M.-L.; Watts, J. F. *Composites Part A* **1998**, *29*, 1291–1304.
- [13] Palmese, G. R.; McCullough, R. L. *J. Adhesion* **1994**, *44*, 29–49.
- [14] Enns, J. B.; Gillham, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, *28*, 2567–2591.
- [15] Apicella, A.; Nicolais, L. *Adv. Polym. Sci.* **1985**, *72*, 69–77.
- [16] Lee, M. C.; Peppas, N. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47*, 1349–1359.
- [17] Dao, B.; Hodgkin, J.; Krstina, J.; Mardel, J.; Tian, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 4264–4276.
- [18] Witten, E.; Jahn, B.; Karl, D. Composites-marktbericht 2012 Technical report, AVK-Industrielle Vereinigung Verstärkte Kunststoffe; CCeV Carbon Composites e.V., **2012**.
- [19] e.V., A.-I. V. K., Ed. *Handbuch- Faserverbund-Kunststoffe: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen*; Vieweg+Teubner, 2010.
- [20] Marjatos, D. N.; Tserpes, K. I.; Rau, E.; Markus, S.; Ehrhart, B.; Pantelakis, S. *Composites Part B* **2013**, *45*, 556–564.

- [21] Harris, P. J. F. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2005**, *30*, 235–253.
- [22] Marshall, P.; Price, J. *Composites* **1991**, *22*, 388–393.
- [23] Fitzer, E.; Fiedler, A. K.; Müller, D. J. *Chem. Ing. Tech.* **1971**, *43*, 923–931.
- [24] Johnson, D. J. *J. Appl. Phys.* **1987**, *20*, 287–291.
- [25] Walsh, P. J. *ASM Handbook: Carbon Fibres*; ASM International, 2001.
- [26] Rahaman, M. S. A.; Ismail, A. F.; Mustafa, A. *Polym. Degrad. Stabil.* **2007**, *92*, 1421–1432.
- [27] Surianarayanan, M.; Vijayaraghavan, R.; Raghavan, K. V. *J. Polym. Sci.* **1998**, *36*, 2503–2512.
- [28] Wu, Z.; Pittman, C. U.; Gardner, S. D. *Carbon* **1995**, *33*, 597–605.
- [29] Pittman, C. U.; He, G.-R.; Wu, B.; Gardner, S. D. *Carbon* **1997**, *35*, 317–331.
- [30] Sarraf, H.; Skarpova, L.; Louda, P. *JAMME* **2007**, *25*, 24–30.
- [31] Barbier, B.; Pinson, J. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1757–1764.
- [32] Jannakoudakis, A. D.; Jannakoudakis, P. D.; Theodoridou, E. *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 619–624.
- [33] Bismarck, A.; Kmuru, M.; Springer, J.; Simitzis, J. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *143*, 45–55.
- [34] Gulyás, J.; Földes, E.; Lázár, A.; Pukánszky, B. *Composites Part A* **2001**, *32*, 353–360.
- [35] Lindsay, B.; Abel, M.-L.; Watts, J. F. *Carbon* **2007**, *45*, 2433–2444.
- [36] Smiley, R. J.; Delgass, W. N. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 3601–3611.
- [37] Li, R.; Ye, L.; Mai, Y.-W. *Composites Part A* **1997**, *28*, 73–86.
- [38] Paiva, M. C.; Bernardo, C. A.; Nardin, M. *Carbon* **2000**, *38*, 1323–1337.
- [39] Boudou, J. P.; Paredes, J. I.; Cuesta, A.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. *Carbon* **2003**, *41*, 41–56.
- [40] Zhao, Y.; Zhang, C.; Shao, X. Wang, Y.; Qui, Y. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2011**, *25*, 2897–2908.
- [41] Xie, J.; Xin, D.; Cao, H.; Wang, C.; Zhao, Y.; Yao, L.; Ji, F.; Qiu, Y. *Surf. Coat. Tech.* **2011**, *206*, 191 – 201.
- [42] Pamula, E.; Rouxhet, P. G. *Carbon* **2003**, *41*, 1905–1915.
- [43] van Asten, A.; van Veenendaal, N.; Koster, S. *J. Chromatogr. A* **2000**, *888*, 175–196.
- [44] Vautard, F.; Ozcan, S.; Paulauskas, F.; Spruiell, J. E.; Meyer, H.; Lance, M. J. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *261*, 473–480.

- [45] Montes-Morán, M. A.; Suárez, D.; Menéndez, J. A.; Fuente, E. *Carbon* **2004**, *42*, 1219 – 1225.
- [46] Drzal, L. T. *Vacuum* **1990**, *41*, 1615–1618.
- [47] Drzal, L. T.; Rich, M. J.; Koenig, M. F.; Lloyd, P. F. *J. Adhesion* **1983**, *16*, 133–152.
- [48] Ramanathan, T.; Bismarck, A.; Schulz, E.; Subramanian, K. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 599–605.
- [49] Yu, W.; Yao, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 3175–3182.
- [50] Pickering, K. L.; Murray, T. L. *Composites Part A* **1999**, *30*, 1017–1021.
- [51] Hitchon, J.; Phillips, D. *Fibre Sci. Technol.* **1979**, *12*, 217 – 233.
- [52] Carter, C. B.; Norton, M. G. *Ceramic Materials - Science and Engineering*; Springer, 2007.
- [53] Barsoum, M. W. *Series in Materials Science and Engineering - Fundamentals of Ceramics*; IoP Institute of Physics Publishing/Bristol and Philadelphia, 2003.
- [54] Drzal, L. T.; Rich, M. J.; Lloyd, P. F. *J. Adhesion* **1982**, *16*, 1–30.
- [55] Feih, S.; Thrasher, A.; Lilholt, H. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 1615–1623.
- [56] Feih, S.; Mouritz, A. *Composites Part A* **2012**, *43*, 765–772.
- [57] Sachs, L.; Hedderich, J. *Angewandte Statistik*; Springer, 13 ed., 2009.
- [58] Witten, E.; Jahn, B. Composites-marktbericht 2011 Technical report, AVK- Industrielle Vereinigung Verstärkte Kunststoffe; CCEV Carbon Composites e.V., **2011**.
- [59] Wu, C.; Xu, W. *Polymer* **2006**, *47*, 6004–6009.
- [60] Sbirrazzuoli, N.; Mititelu-Mija, A.; Vincent, L.; Alzina, C. *Thermochim. Acta* **2006**, *447*, 167–177.
- [61] Sabra, A.; Pascault, J. P.; Seytre, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 5147–5160.
- [62] DeNogaro, F. F.; Guerrero, P.; Corcuera, M.; Mondragon, I. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 177–192.
- [63] Grillet, A. C.; Galy, J.; Pascault, J. P. *Polymer* **1989**, *30*, 2094–2103.
- [64] Grillet, A. C.; Galy, J.; Gérard, F.-F.; Pascault, J. P. *Polymer* **1991**, *32*, 1885–1891.
- [65] Mijovic, J.; Wijaya, J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7589–7600.
- [66] González García, F.; Soares, B. G.; Pita, V. J. R. R.; Sánchez, R.; Rieumont, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 2047–2055.
- [67] Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K. *Carbon* **2006**, *44*, 1624–1652.

- [68] Blanco, M.; López, M.; Alvarez de Arcaya, P.; Ramos, J. A.; Kortaberria, G.; Riccardi, C. C.; Mondragon, I. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 1753–1760.
- [69] Mora, R. J.; Vilatela, J. J.; Windle, A. H. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1558–1563.
- [70] Roy, N.; R., S.; Bhowmick, A. K. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 781–819.
- [71] Diamant, Y.; Marom, G.; Broutman, L. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 3015–3025.
- [72] Urbaczewski-Espuche, E.; Galy, J.; Gerard, J.-F.; Pascault, J.-P.; Sautereau, H. *Polym. Eng. Sci.* **1991**, *31*, 1572–1580.
- [73] Nakka, J. S.; Jansen, K. M. B.; Ernst, L. J. *J. Polym. Res.* **2011**, *18*, 1879–1888.
- [74] Meyer, F.; Sanz, G.; Eceiza, A.; Mondragon, I.; Mijovic, J. *Polymer* **1995**, *36*, 1407–1414.
- [75] Bildung und struktur vernetzter temperaturstabiler polymerer materialien. Strehmel, V. Habilitationsschrift, **1999**.
- [76] Enns, J. B.; Gillham, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, *28*, 2831–2846.
- [77] Lesser, A. J.; Crawford, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 387–395.
- [78] Nielsen, L. E. *J. Macromol. Sci.* **1969**, *3*, 69–103.
- [79] Chen, J.; Ober, C. K.; Poliks, M. D.; Zhang, Y.; Wiesner, U.; Cohen, C. *Polymer* **2004**, *45*, 1939–1950.
- [80] Palmese, G. R.; McCullough, R. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *46*, 1863–1873.
- [81] Detwiler, A. T.; Lesser, A. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*, 1021–1034.
- [82] Gupta, V. B.; Drzal, L. T.; Lee, C. Y.-C. *Polym. Eng. Sci.* **1985**, *25*, 812–823.
- [83] Wedler, G., Ed. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; Wiley-VCH, 5. ed., 2004.
- [84] Zanni-Deffarges, M. P.; Shanahan, M. E. R. *Int. J. Adhes. Adhes.* **1995**, *15*, 137–142.
- [85] Grave, C.; McEvan, I.; Pethrick, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 2369–2376.
- [86] Maggana, C.; Pissis, P. *J. Polym. Sci. B* **1999**, *37*, 1165–1182.
- [87] Zhou, J.; Lucas, J. P. *Polymer* **1999**, *40*, 5505–5512.
- [88] Ding, Y.; Liu, M.; Li, S.; Zhang, S.; Zhou, W.; Wang, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2681–2685.
- [89] Nogueira, P.; Ramírez, C.; Torres, A.; Abad, M.; Cano, J.; López, J.; López-Bueno, I.; Barral, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 71–80.
- [90] Lin, Y. C.; Chen, X. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 322–326.
- [91] Al-Harthi, M.; Loughlin, K.; Kahraman, R. *Adsorption* **2007**, *13*, 115–120.
- [92] Wang, J.; Gong, J.; Gong, Z.; Yan, X.; Wang, B.; Wu, Q.; Li, S. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **2010**, *268*, 2355–2361.

- [93] Aoki, Y.; Yamada, K.; Ishikawa, T. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 1376–1383.
- [94] Ryan, J. M.; Adamos, R.; Brown, S. G. R. In *SAMPE EUROPE- 33rd International Technical Conference & Forum- Strong Features to support the Lift-off*, 2012.
- [95] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Oxford University Press, 2. ed., 1975.
- [96] VanLandingham, M. R.; Eduljee, R. F.; Gillespie Jr., J. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 787–798.
- [97] Odegard, G.; Bandyopadhyay, A. *J. Polym. Sci. B* **2011**, *49*, 1695–1716.
- [98] Apicella, A.; Tessieri, R.; de Cataldis, C. *J. Membrane Sci.* **1984**, *18*, 211–225.
- [99] Soles, C. L.; Yee, A. F. *J. Polym. Sci. B* **2000**, *38*, 792–802.
- [100] Mijovic, J.; Zhang, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1279–1288.
- [101] Popineau, S.; Rondeau-Mouro, C.; Sulpice-Gaillet, C.; Shanahan, M. E. R. *Polymer* **2005**, *46*, 10733–10740.
- [102] Mikols, W. J.; Seferis, J. C.; Apicella, A.; Nicolais, L. *Polym. Composite* **1982**, *3*, 118–124.
- [103] Pethrick, R. A.; Hollins, E. A.; McEvan, I.; Pollock, E. A.; Hayward, D.; Johncock, P. *Polym. Int.* **1996**, *39*, 275–288.
- [104] Musto, P.; Ragosta, G.; Mascia, L. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1331–1341.
- [105] Ping, Z. H.; Nguyen, Q. T.; Chen, S. M.; Zhou, J. Q.; Ding, Y. D. *Polymer* **2001**, *42*, 8461–8467.
- [106] Weir, M. D.; Bastide, C.; Sung, C. S. P. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4923–4926.
- [107] Ellis, B.; Rashid, H. U. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 2021–2038.
- [108] Gupta, V. B.; Drzal, L. T.; Rich, M. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 4467–4493.
- [109] Adamson, M. J. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 1736–1745.
- [110] Zhou, J.; Lucas, J. P. *Polymer* **1999**, *40*, 5513–5522.
- [111] Soles, C. L.; Chang, F. T.; Gidly, D. W.; Yee, A. F. *J. Polym. Sci. B* **2000**, *38*, 776–791.
- [112] Li, L.; Liu, L.; Wan, H.; Xu, Q.; Cheng, G.; Wen, J. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 8030–8035.
- [113] Antoon, M. K.; Koenig, J. L.; Serafini, T. *J. Polym. Sci.* **1981**, *19*, 1567–1575.
- [114] Xiao, G. Z.; Shanahan, M. E. R. *J. Polym. Sci. B* **1997**, *35*, 2659–2670.
- [115] Fata, D.; Possart, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 2726–2736.
- [116] Yagoubi, J.; Lubineau, G.; Roger, F.; Verdu, J. *Polymer* **2012**, *53*, 5582–5595.

- [117] Wu, L.; H., Hoa, S. V.; Ton-That, M.-T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 580–588.
- [118] Dao, B.; Hodgkin, J.; Krstina, J.; Mardel, J.; Tian, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 4291–4303.
- [119] Cole, K. C.; Noel, D.; Hechler, J.-J. *Polym. Composite* **1989**, *10*, 150–161.
- [120] Barral, L.; Cano, J.; López, J.; López-Bueno, I.; Nogueira, P.; Abad, M.; Ramírez, C. *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 403–411.
- [121] Liu, M.; Ding, Y.; Wang, M.; Li, S.; Liu, W.; Wang, B. *J. Polym. Sci. B* **2003**, *41*, 1135–1142.
- [122] Abot, J. L.; Yasmin, A.; Daniel, I. M. *J. Reinf. Plast. Comp.* **2005**, *24*, 195–207.
- [123] Dao, B.; Hodgkin, J.; Krstina, J.; Mardel, J.; Tian, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 3221–3232.
- [124] Park, J.-M.; Lee, J.-O.; Park, T.-W. *Polym. Composite* **1996**, *17*, 375–383.
- [125] Zhandarov, S. F.; Mäder, E. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 149–160.
- [126] Palmese, G. R.; McCullough, R. L.; Sottos, N. R. *J. Adhesion* **1995**, *52*, 101–113.
- [127] Munz, M.; Sturm, H.; Schulz, E. *Surf. Interface Anal.* **2000**, *30*, 410–414.
- [128] Liu, H.; Gu, Y.; Li, M.; Zhang, Z. *Polym. Composite* **2012**, *33*, 716–722.
- [129] Herrera-Franco, P. J.; Drzal, L. T. *Composites* **1992**, *23*, 2–27.
- [130] Adams, D.; Carlsson, L.; Byron, R. *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*; Boca Raton: CRC Press, 3rd. ed., 2003.
- [131] Bobbitt Bump, M. M. *The Effect of chemistry and Network Structure on Morphological and Mechanical Properties of Diepoxy Precursors and Poly(hydroxyethers)* PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, **2001**.
- [132] Lodeiro, M. J. Single-fibre fragmentation test for the characterisation of interfacial phenomena in pcms Npl report matc (mn) 07, National Physical Laboratory, **2001**.
- [133] Tanoglu, M. and McKnight, S. H.; Palmese, G. R.; Gillespie Jr., J. W. *Composites Part A* **2000**, *31*, 1127–1138.
- [134] Foley, M. E.; Abu Obaid, A.; Huang, X.; Tanoglu, M.; Bogetti, T. A.; McKnight, S. H.; Gillespie Jr., J. W. *Composites Part A* **2002**, *33*, 1345–1348.
- [135] Brodowsky, H. M.; Jenschke, W.; Mäder, E. *Composites Part A* **2010**, *41*, 1579–1586.
- [136] Ageorges, C.; Friedrich, K.; Schüller, T.; Lauke, B. *Composites Part A* **1999**, *30*, 1423–1434.
- [137] Farooq, M. U. *Degradation of the Composite Fibre/Matrix interface in Marine Environment* PhD thesis, Florida Atlantic University, **2009**.

- [138] Rao, V.; Herrera-Franco, P.; Ozzello, A. D.; Drzal, L. T. *J. Adhesion* **1991**, *34*, 65–77.
- [139] Drzal, L. T.; Madhukar, M. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 569–610.
- [140] DiFrancia, C.; Ward, T. C.; Claus, R. O. *Composites Part A* **1996**, *27A*, 591–612.
- [141] DiFrancia, C.; Ward, T. C.; Claus, R. O. *Composites Part A* **1996**, *27A*, 613–624.
- [142] Kalinka, G.; Leistner, A.; Hampe, A. *Compos. Sci. Technol.* **1997**, *51*, 845–851.
- [143] Feillard, P.; Désarmot, G.; Favre, J.-P. *Compos. Sci. Technol.* **1994**, *50*, 265–279.
- [144] Tripathi, D.; Jones, F. R. *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 1–16.
- [145] Mendels, D.-A. Analysis of the single-fibre fragmentation test Npl report matc(a)17, National Physical Laboratory, **2001**.
- [146] Rich, M. J.; Drzal, L. T.; Hunston, D.; Holmes, G.; McDonough, W. In Sun, C., Kim, H., Eds., *American Society for Composites: 17th Technical conference*, 2002.
- [147] Pitkethly, M. J.; Favre, J.-P.; Gaur, U.; Jakubowski, J.; Mudrich, S. F. M.; Caldwell, D. L.; Drzal, L. T.; Nardin, M.; Wagner, H. D.; DiLandro, L.; Hampe, A.; Armistead, J.; Desaegeer, M.; Verpoest, I. *Compos. Sci. Technol.* **1993**, *48*, 205–214.
- [148] Zhandarov, S. F.; Pisanova, E. V. *Compos. Sci. Technol.* **1997**, *57*, 951–964.
- [149] Liu, H. X.; Gu, Y. Z.; Li, M.; Li, Y. X.; Zhang, Z. G. *J. Reinf. Plast. Comp.* **2013**, *32*, 371–379.
- [150] Kelly, A.; Tyson, W. R. *J. Mech. Phys. Solids* **1965**, *13*, 329–350.
- [151] Sager, R. J.; Klein, P. J.; Lagoudas, D. C.; Zhang, Q.; Liu, J.; Dai, L.; Baur, J. W. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 898 – 904.
- [152] Ramirez, F. A.; Carlsson, L. A. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 3035–3042.
- [153] Blobel, S.; Thielsch, K.; Kästner, M.; Ulbricht, V. *Appl. Mech. Mater.* **2010**, *24-25*, 239–244.
- [154] Awal, A.; Cescutti, G.; Ghosh, S. B.; Müssig, J. *Composites Part A* **2011**, *42*, 50 – 56.
- [155] Deng, F.; Lu, W.; Zhao, H.; Zhu, Y.; Kim, B.-S.; Chou, T.-W. *Carbon* **2011**, *49*, 1752–1757.
- [156] Kamae, T.; Drzal, L. T. *Composites Part A* **2012**, *43*, 1569–1577.
- [157] Li, M.; Gu, Y.; Liu, Y.; Li, Y.; Zhang, Z. *Carbon* **2013**, *52*, 109–121.
- [158] Liu, Y.-N.; Li, M.; Gu, Y.; Zhang, X.; Zhao, J.; Li, Q.; Zhang, Z. *Carbon* **2012**, *52*, 550–558.
- [159] Netravali, A. N.; Henstenburg, R.; Phoenix, S.; Schwartz, P. *Polym. Composite* **1989**, *10*, 226–241.

- [160] Feih, S.; Wonsyld, K.; Minzari, D.; Westermann, P.; Lilholt, H. Testing procedure for the single fiberfragmentation test Risø-r-1483(en), Risø National Laboratory, **2004**.
- [161] Hunston, D.; McDonough, W.; Holmes, G.; Parnas, R.; Drzal, L. T.; Rich, M. J. Test protocol for single-fiber fragmentation test Technical report, National Institute of Standards and Technology, **2002**.
- [162] van den Heuvel, P. W. J.; van der Bruggen, Y. J. W.; Peijs, T. *Composites Part A* **1996**, *27*, 855–859.
- [163] Moon, C.-K.; McDonough, W. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 1701–1709.
- [164] Favre, J.-P.; Auvray, M.-H.; Mavel, A. *J. Microsc.* **1997**, *185*, 108–108.
- [165] Tripathi, D.; Turton, T.; Chen, F.; Jones, F. R. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 4759.4765.
- [166] Zhao, F. M.; Okabe, T.; Takeda, N. *Compos. Sci. Technol.* **2000**, *60*, 1965–1974.
- [167] Fragmentation test method for adhesion analysis of coatings insitu in a microscope. Leterrier, Y. Application Notes Linkham Scientific Instruments, **2009**.
- [168] Leterrier, Y.; Mottet, A.; Bouquet, N.; Gilliéron, D.; Dumont, P.; Pinyol, A.; Lalande, L.; Waller, J. H.; Manson, J.-A. E. *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 1729–1737.
- [169] Graciani, E.; Mantic, V.; París, F.; Varna, J. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 2514–2520.
- [170] Hogeweg, B. L. Fibre fragmentation in model composites. the influence of fibre surface treatment Wfw-94.082, Eindhoven University of Technology, **1994**.
- [171] Ohsawa, T.; Nakayama, A.; Miwa, M.; Hasegawa, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 3203–3212.
- [172] Henstenburg, R. B.; Phoenix, S. L. *Polym. Composite* **1989**, *10*, 389–408.
- [173] Cox, H. L. *Br. J. Appl. Phys.* **1952**, *3*, 72–79.
- [174] Galiotis, C.; Young, R. J.; Yeung, P. H. J.; Batchelder, D. N. *J. Mater. Sci.* **1984**, *19*, 3640–3648.
- [175] Wagner, H. D.; Nairn, J. A.; Detassis, M. *Appl. Compos. Mater.* **1995**, *2*, 107–199.
- [176] Asloun, E.; Nardin, M.; Schultz, J. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 1835–1844.
- [177] Vlasveld, D. P. N.; Parlevliet, P. P.; Bersee, H. E. N.; Picken, S. J. *Composites Part A* **2005**, *36*, 1–11.
- [178] Termonia, Y. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 504–508.
- [179] Termonia, Y. *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 732–733.
- [180] Varelidis, P. C.; McCullough, R. L.; Papaspyrides, C. D. *Compos. Sci. Technol.* **1998**, *58*, 1487–1496.
- [181] Wimolkiatisak, A. S.; Bell, J. P. *Polym. Composite* **1989**, *10*, 162–172.

- [182] Galiotis, C. *Compos. Sci. Technol.* **1991**, *42*, 125–150.
- [183] Nordstrom, R. A. *Acoustic Emission Characterization of Microstructural Failure in the Single Fiber Fragmentation Test* PhD thesis, ETH Zürich, **1996**.
- [184] Young, R. J.; Thongpin, C.; Stanford, J. L.; Lovell, P. A. *Composites Part A* **2001**, *32*, 253–269.
- [185] Kim, B. W.; Nairn, J. A. *J. Compos. Mater.* **2002**, *36*, 1825 –1858.
- [186] Lopattananon, N.; Kettle, A. P.; Tripathi, D.; Beck, A. J.; Duval, E.; France, R. M.; Short, R. D.; Jones, F. R. *Composites Part A* **1999**, *30*, 49–57.
- [187] Feillard, P.; Désarmot, G.; Favre, J.-P. *Compos. Sci. Technol.* **1993**, *49*, 103–113.
- [188] Johnson, A. C.; Hayes, S. A.; Jones, R. F. *Composites Part A* **2012**, *43*, 65–72.
- [189] Dai, Z.; Shi, F.; Zhang, B.; Li, M.; Zhang, Z. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 6980 – 6985.
- [190] Zhang, F.-H.; Wang, R.-G.; He, X.-D.; Wang, C.; Ren, L.-N. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 3574–3577.
- [191] Schaefer, J. D.; Rodriguez, A. J.; Guzman, M. E.; Lim, C.-S.; Minaie, B. *Carbon* **2011**, *49*, 2750 – 2759.
- [192] Ramanathan, T.; Bismarck, A.; Schulz, E.; Subramanian, K. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 1703–1710.
- [193] van den Heuvel, P. W.; Hogeweg, B. L.; Peijs, T. *Composites Part A* **1997**, *28*, 237–249.
- [194] Montes-Morán, M. A.; Young, R. J. *Carbon* **2002**, *40*, 857 – 875.
- [195] Song, W.; Gu, A.; Liang, G.; Yuan, L. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 4069–4074.
- [196] Paplham, W. P.; Brown, R. A.; Salin, M.; Seferis, J. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *57*, 133–137.
- [197] Ramirez, F. A.; Carlsson, L. A.; Acha, B. A. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5230–5242.
- [198] Davies, P.; F., P.; Carlsson, L. *Appl. Compos. Mater.* **1996**, *3*, 71–87.
- [199] Cauich-Cupul, J. I.; Pérez-Pacheco, E.; Valadez-González, A.; Herrera-Franco, P. J. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 6664–6672.
- [200] Schutte, C. L.; McDonough, W.; Shioya, M.; McAuliffe, M.; Greenwood, M. *Composites* **1994**, *25*, 617–623.
- [201] Shioya, M.; Takaku, A. *Compos. Sci. Technol.* **1995**, *55*, 33–39.
- [202] Schultheisz, C. R.; Schutte, C. R.; McDonough, W. G.; Macturk, K. S.; McAuliffe, M.; Kondagunta, S.; Hunston, D. L.; American Society for Testing and Materials, 1996; chapter Effect of Temperature and Fibre Coating on the Strength of E-Glass Fibre and the Glass/Epoxy Interface for Single-Fibre Fragmentation Samples Immersed in Water, pages 103–131.

- [203] Sigrafil c the pan-based carbon fibre. SGL-CarbonFibersLtd.. **2010**.
- [204] Data sheet araldite gy250. Huntsman. **2004**.
- [205] Trautmann, J. *Oberflächenmodifikation von Nanopartikeln zur Eigenschaftsverbesserung von Epoxidklebstoffen* PhD thesis, Technischen Universität Clausthal, **2006**.
- [206] Sicherheitsdatenblatt 5-amino-1,3,3-trimethylcyclohexanemethylamine (ipda). Sigma-AldrichChemieGmbH. **2008**.
- [207] Sicherheitsdatenblatt isophorondiamin (ipda). Möller GmbH & Co. KG, H. **2010**.
- [208] Kunststoffe- bestimmung der wasseraufnahme din iso 62:2008. **2008**.
- [209] Kunststoffe- bestimmung der zugeigenschaften din en iso 527-(1-3). **1996**.
- [210] Gong, X. J.; Afwhur, J. A.; Penn, L. S. *Polym. Composite* **2001**, *22*, 349–360.
- [211] Richter, D. I. *Oberflächencharakterisierung von aliphatischen Polyamiden zur Bewertung adhäsiver Wechselwirkungen in Carbonfaserverbunden* PhD thesis, TU Berlin, **2004**.
- [212] Sartorius- handbuch wägetechnische applikationen.
- [213] Gardner, S. D. an He, G.; Pittman, C. U. *Carbon* **1996**, *34*, 1221–1228.
- [214] Reis, M. J.; Botelho de Rego, A. M.; Lopes da Silva, J. D.; Soares, M. N. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 118–126.
- [215] Atkinson, K. E.; Jones, C. *J. Adhesion* **1996**, *56*, 247–260.
- [216] Jackson, S. T.; Nuzzo, R. G. *Appl. Surf. Sci.* **1995**, *90*, 195–203.
- [217] Sharma, P.; Choudhary, V.; Narula, A. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 3503–3510.
- [218] White, S. R.; Mather, P. T.; Smith, M. J. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 51–67.
- [219] Fraga, F.; Penas, M.; Castro, C. Rodríguez-Núñez, E.; Martínez-Ageitos, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 4169–4173.
- [220] Sindt, O.; Perez, J. *Polymer* **1996**, *37*, 2989–2997.
- [221] Won, Y.-G.; Galy, J.; Pascault, J.-P.; Verdu, J. *J. Polym. Sci. B* **1991**, *29*, 981– 987.
- [222] Wu, C.-S. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 2952–2959.
- [223] Harismendy, I.; Miner, R.; Valea, A.; Llano-Ponte, R.; Mujika, F.; Mondragon, I. *Polymer* **1997**, *38*, 5573–5577.
- [224] VanLandingham, M. R.; Eduljee, R. F.; Gillespie Jr., J. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 699–712.
- [225] Won, Y.-G.; Galy, J.; Gérard, J.-F.; Pascault, J.-P. *Polymer* **1990**, *31*, 1787–1792.
- [226] Stevens, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 4259–4278.

- [227] Vallo, C. I.; Frontini, P. M.; Williams, R. J. J. *Polym. Gels Netw.* **1993**, *1*, 257–266.
- [228] Varley, R. J.; Hodgkin, J. H.; Simon, G. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 237–248.
- [229] Li, L.; Yu, Y.; Wu, Q.; Zhan, G.; Li, S. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 3000–3006.
- [230] Moy, P.; Karasz, F. E. *Polym. Eng. Sci.* **1980**, *20*, 315–319.
- [231] Wong, T. C.; Broutman, L. J. *Polym. Eng. Sci.* **1985**, *25*, 521–528.
- [232] Bockenheimer, C.; Fata, D.; Possart, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 369–377.
- [233] Soles, C. L.; Chang, F. T.; Bolan, B. A.; Hristov, H. A.; Gidly, D. W.; Yee, A. F. *J. Polym. Sci. B* **1998**, *36*, 3035–3048.
- [234] Liu, M.; Wu, P.; Ding, Y.; Chen, G.; Li, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5500–5507.
- [235] Hammer, G. E.; Drzal, L. R. *Appl. Surf. Sci.* **1980**, *4*, 340–355.
- [236] Vautard, F.; Fioux, P.; Vidal, L.; Schultz, J.; Nardin, M.; Defoort, B. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2012**, *34*, 93–106.
- [237] Zielke, U.; Hüttinger, K. J.; Hoffman, W. P. *Carbon* **1996**, *34*, 983 – 998.
- [238] Esplandiu, M. J.; Noeske, P.-L. M. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *199*, 166–182.
- [239] Yao, J.; Yu, W.; Ding, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 3778–3784.
- [240] Armistead, J.; Snow, A. W. *J. Adhesion* **1995**, *52*, 209–222.
- [241] Bascom, W. D.; Jensen, R. M. *J. Adhesion* **1986**, *19*, 219–239.
- [242] Lee, J.; Drzal, L. T. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2005**, *25*, 389–394.
- [243] Snow, A. W.; Armistead, J. *J. Adhesion* **1995**, *52*, 223–250.
- [244] Mendels, D.-A.; Leterrier, Y.; Manson, J.-A. E.; Nairn, J. A. *J. Compos. Mater.* **2002**, *36*, 1655–1677.
- [245] Rao, V.; Drzal, L. T. *Polym. Composite* **1991**, *12*, 48–56.
- [246] Sun, L.; Jia, Y.; Ma, F.; Sun, S.; Zhao, J.; Han, C. C. *Polym. Composite* **2010**, *31*, 1457–1464.
- [247] Wang, Y.; Hahn, T. H. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 92–101.
- [248] Zhou, J.; Lucas, J. P. *Compos. Sci. Technol.* **1995**, *53*, 57–64.
- [249] Amer, M. S.; Koszak, M. J.; Schadler, L. S. *Compos. Interfaces* **1995**, *3*, 41–50.
- [250] Bradley, W.; Grant, T. *J. Mater. Sci.* **1995**, *5537*, 5537–5542.
- [251] Piggott, M. R. *Compos. Sci. Technol.* **1997**, *57*, 965–974.
- [252] Pegoretti, A.; Fambri, L.; Migliaresi, C. *Polym. Composite* **2000**, *21*, 466–475.

- [253] Detassis, M.; Pegoretti, A.; Migliaresi, C.; Wagner, H. D. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 2385–2392.
- [254] Boming, Z.; Zhong, Y.; Xinyang, S. *Mater. Design* **2010**, *31*, 1237–1241.
- [255] Shokrieh, M. M.; Safarabadi, M. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2011**, *31*, 490–497.
- [256] Dutschk, B. *Oberflächenkräfte und ihr Beitrag zu Adhäsion und Haftung in glasfaserverstärkten Thermoplasten* PhD thesis, Technische Univesität Dresden, **2000**.
- [257] Gleich, H. *Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie* PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, **2004**.
- [258] Holmes, G. A.; Feresenbet, E.; Raghavan, D. *Compos. Interfaces* **2003**, *10*, 515–546.

Danke...

Professor Andreas Hartwig für die Begutachtung und dafür, dass er mir es dadurch ermöglichte die Arbeit am Fraunhofer IFAM und an der Universität Bremen durchzuführen.

Professor Franz-Peter Montforts für das Mitwirken als Zweitgutachter.

Meinem Abteilungsleiter Dr. Stefan Dieckhoff für die freundliche Aufnahme und die Möglichkeit der Erarbeitung dieser Dissertation in der in der Abteilung „Adhäsions- und Grenzflächenforschung“ am Fraunhofer IFAM.

Dr. Michael Noeske, für Rat und Unterstützung zu allen Zeiten dieser Arbeit, für die munteren und motivierenden Gespräche, die vielen neuen Ideen und Gedanken, das fleißige Korrigieren sowie seine Geduld. Herzlichen Dank, ich habe viel von dir gelernt.

Dr. Marc Amkreutz und Dr. Michael Hoffmann gilt mein ganz besonderer Dank für die hilfreichen Gesprächen, die Ratschläge, das Korrekturlesen und die zuversichtlichen Worte.

SGL Carbon für die Bereitstellung der Sigrafil C30 Kohlenstofffasern.

Faserinstitut FIBRE für die Messung der Einzelfaser-Zugfestigkeiten.

Iris Gottschalk und Katja Marnitz für die zahlreichen thermographischen Messungen.

Annette Schwingen für die Durchführung der Zugversuche.

Dr. Mandus Fenske, Dr. Michael Noeske und insbesondere Christian Tornow für die Unterstützung bei den XPS-Messungen und deren Auswertung.

Dr. Thomas Kowalik für die Beratung bei den IR-Ergebnissen.

Dr. Peter Schiffels für Diskussion und Bestimmung der Wasser-Diffusionsparameter.

Dr. Karsten Thiel für die Messung am TEM.

Der Abteilung Metallographie für die REM-Aufnahmen.

Konstantin Vogel für unsere zahlreichen, intensiven, hilfreichen und emotionalen Doktorandenrunden.

Allen Studenten und Praktikanten, die mich bei den experimentellen Arbeiten unterstützt haben: Gabriela Macedo Marks, Rebecca Wallrafen, Jan-Ole Schubert, Bruno Carvalho, Felipe Caon und Eduard Martin.

Den freundlichen Seelen Sandra Frohardt und Christin Harves sowie Christian Tornow.

Meinen Bürokollegen Patri, Marcello, Mandus und Shahram sowie allen anderen Kollegen am Fraunhofer IFAM für die freundliche Atmosphäre.

Mein persönlicher Dank gilt meinem Vater, meiner Familie und all meinen Freunden, die mich in dieser langen Zeit unterstützt und ermutigt haben, mich geduldig ertragen und meine häufige Abwesenheit akzeptiert haben. Mit Worten kann ich dem hier nicht gerecht werden, wie viel Liebe und Freundschaft, Freude, Vertrauen und Sonnenschein ich von euch bekommen habe.

Meine Freunde: Danke, Danke und Danke!

Liebe Rinari, liebe Nins und liebe Sandra, Yvonne und Thomas (meine Bremer Family), X-Linda, Gesali, Lissyli, Katharina und Katharina (das macht zusammen Kathrina⁴), Vera, Patri, Eva, Steffi, Ju, Vero, Konstantin, Marcello, Etienne, Stefan, Tini und Uwe, Phil, Éric, Roberto...

Vielen Dank an meine Familie für eure Liebe und die sonnigen Gedanken: Bart, einen besseren Bruder kann ich mir nicht wünschen. Danke Oma und Opa, Beata und Artur! Meine liebe Lena und meine liebe Vaneska, ich drück euch herzlich!

Dziękuję też mojej rodzinie w Polce. Wam, Babciu i Dziadku, jak najbardziej za Wasze słoneczne myśli i karteczki! Ewo i Zosiu, dziękuję że jesteście moją rodziną!

Mamo, pamiętam o Tobie!

Papo, Jesteś wspaniały! Tyle dobrych myśli, nieskończonej wiary i zaufania, modlitw, cierpliwości i siły... Tobie zawdzięczam ukończenie tej pracy. Dziękuję że jesteś!

Ich danke Gott - Auf seinen Straßen gehe ich nicht verloren.